

QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL,
SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA,
UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告(条約第21条(3))

(57) 要約: 本発明のガスバリアー性フィルムは、基材上に、第1のガスバリアー層と第2のガスバリアー層とが、この順に形成されたガスバリアー性フィルムであって、前記第2のガスバリアー層が、ポリシラザン改質層であり、かつ、前記第2のガスバリアー層の表面のナノインデンテーション法で測定した弾性率と硬度が、下記条件[A]及び[B]を満たす。[A]弾性率: $8 \sim 17 \text{ GPa}$ の範囲内 [B]硬度: $\text{硬度} \leq 0.18 \times \text{弾性率} + 2.1 \text{ GPa}$

明 細 書

発明の名称：

ガスバリアー性フィルム及びガスバリアー性フィルムの製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、高いガスバリアー性とカッティングの際のクラック耐性及びガスバリアー層表面に点状の衝撃が印加されるような取扱い時を受けた場合でも高いガスバリアー性を維持することができるガスバリアー性フィルム及びガスバリアー性フィルムの製造方法に関する。

背景技術

[0002] 光学素子、液晶ディスプレイや有機EL (electroluminescence) ディスプレイなどの

表示装置、各種の半導体装置、太陽電池等の各種装置において高い防湿性が必要な部位や部品などに水蒸気透過度 (WVTR) が $0.001 \text{ g} / (\text{m}^2 \cdot 24 \text{ h r})$ 未満のガスバリアー性フィルムが利用されている。

ガスバリアー性フィルムを使用したフレキシブルなデバイスは、高い防湿性が必要な部位や部品を多数単位で一括してガスバリアー性フィルムで封止した後、単位ごとにカッティングできることが特徴である。近年は、狭ベゼル化が求められ、カッティング位置と高い防湿性が必要な部位や部品との間がより短くなり、サイドからの水分侵入耐性やカッティングの際のクラック耐性がより要求されるようになってきた。また、IoTの発展に伴い、厚さの異なる部位や部品を隣接して配置することが求められ、段差がある封止形態でも高いガスバリアー性を維持するガスバリアー性フィルムが要求されている。

[0003] ガスバリアー性フィルムは、一般的に、ポリエチレンテレフタレート (PET) フィルム等のプラスチックフィルムを支持体として、その上に、ガスバリアー性を発現するガスバリアー層を形成してなる構成を有する。また、ガスバリアー性フィルムに用いられるガスバリアー層としては、例えば、窒

化ケイ素、酸化ケイ素、酸化アルミニウム等の各種の無機化合物からなる層が知られている。

これらの無機化合物からなる無機層の形成には、スパッタリングやプラズマCVD (chemical vapor deposition) 等の真空成膜法による薄膜形成が成膜に利用されている。

このようなガスバリアー性フィルムにおいて、高いガスバリアー性能が得られる構成として、支持体の上に、有機化合物からなる有機層と、無機化合物からなる無機層とを交互に積層した積層構造を有する、有機無機積層型のガスバリアー性フィルム（以下、積層型のガスバリアー性フィルムともいう。）が知られている。

しかしながら、多層積層構成のガスバリアー層を形成する方法では、水蒸気透過度が $1.0 \times 10^{-3} \text{ g} / (\text{m}^2 \cdot 24 \text{ h r})$ 以下の高いガスバリアー性を得るために、数層積層して厚膜のガスバリアー層を形成する必要があるため、サイドからの有機層からの水分侵入やカッティングの際のクラック耐性が不十分であった。

- [0004] 下記特許文献1では、酸化亜鉛（ZnO）及び／又は硫化亜鉛（ZnS）と二酸化ケイ素（SiO₂）とを含む化合物を主成分とする第1層と、ケイ素化合物を主成分とする第2層とを高分子基材からこの順に接して配されたガスバリアー層を有し、前記第1層と前記第2層は、ナノインデンテーション法により測定される膜硬度が0.5 GPa以上、5.0 GPa以下であることを特徴とするガスバリアー性フィルム、が提案されている。しかしながら、弾性率が高くカッティングの際のクラック耐性が不十分であった。

先行技術文献

特許文献

- [0005] 特許文献1：特開2015-174270号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] 本発明は、上記問題・状況に鑑みてなされたものであり、その解決課題は、高いガスバリアー性とカッティングの際のクラック耐性及びガスバリアー層表面に点状の衝撃が印加されるような取扱い時を受けた場合でも高いガスバリアー性を維持することができるガスバリアー性フィルム及びガスバリアー性フィルムの製造方法を提供することである。

課題を解決するための手段

[0007] 本発明者は、上記課題を解決すべく、上記問題の原因等について検討する過程において、第1のガスバリアー層上に形成される第2のガスバリアー層をポリシラザン改質層とし、かつ、第2のガスバリアー層の表面のナノインデンテーション法による弾性率及び硬度を規定することにより、高いガスバリアー性とカッティングの際のクラック耐性及びガスバリアー層表面に点状の衝撃が印加されるような取扱い時を受けた場合でも高いガスバリアー性を維持することができることを見だし本発明に至った。

すなわち、本発明に係る上記課題は、以下の手段により解決される。

[0008] 1. 基材上に、第1のガスバリアー層と第2のガスバリアー層とが、この順に形成されたガスバリアー性フィルムであって、

前記第2のガスバリアー層が、ポリシラザン改質層であり、かつ、

前記第2のガスバリアー層の表面のナノインデンテーション法で測定した弾性率と硬度が、下記条件〔A〕及び〔B〕を満たすガスバリアー性フィルム。

〔A〕弾性率：8～17 GPaの範囲内

〔B〕硬度：硬度 $\leq 0.18 \times \text{弾性率} + 2.1$ GPa

[0009] 2. 前記第1のガスバリアー層が、気相成膜層である第1項に記載のガスバリアー性フィルム。

[0010] 3. 前記第1のガスバリアー層が、ケイ素、酸素及び炭素を含有し、

前記第1のガスバリアー層の厚さ方向の炭素の含有量を示す曲線が、4個以上の極大値を有し、

前記第1のガスバリアー層の層厚を炭素分布曲線の極大値数で割った値〔

層厚／炭素の極大値数] が、25 nm以下である第1項又は第2項に記載のガスバリアー性フィルム。

[0011] 4. 前記第1のガスバリアー層の組成を SiO_xC_y で表したとき、横軸を x 、縦軸を y とした座標上で、 $A(x=0.70, y=1.10)$ 、 $B(x=0.90, y=1.40)$ 、 $C(x=1.80, y=0.20)$ 、 $D(x=1.60, y=0.20)$ の4点で囲まれた範囲内の組成を、厚さ方向に40～200 nmの範囲内で有する第1項から第3項までのいずれか一項に記載のガスバリアー性フィルム。

[0012] 5. 第1項から第4項までのいずれか一項に記載のガスバリアー性フィルムを製造するガスバリアー性フィルムの製造方法であって、

基材上に、第1のガスバリアー層を形成する工程と、前記第1のガスバリアー層上に、第2のガスバリアー層を形成する工程と、を有し、

前記第2のガスバリアー層を形成する工程が、前記第1のガスバリアー層上にポリシラザンを含む塗布液を塗布し、乾燥する塗膜形成工程と、形成した塗膜に対して真空紫外線を照射する改質処理工程と、を有し、

前記改質処理工程が、塗膜面が受ける照度として、 $20 \text{ mW}/\text{cm}^2$ 以下となる期間と、 $20 \text{ mW}/\text{cm}^2$ を超える期間とを交互に有し、

前記改質処理工程の全時間を t (min)、塗膜面が受ける照度が $20 \text{ mW}/\text{cm}^2$ を超える期間の回数を n (回)としたときに、 n/t を、4～100 (回/min)の範囲内とするガスバリアー性フィルムの製造方法。

[0013] 6. 前記第1のガスバリアー層を気相成膜法により形成する第5項に記載のガスバリアー性フィルムの製造方法。

発明の効果

[0014] 本発明の上記手段により、高いガスバリアー性とカッティングの際のクラック耐性及びガスバリアー層表面に点状の衝撃が印加されるような取扱い時を受けた場合でも高いガスバリアー性を維持することができるガスバリアー性フィルム及びガスバリアー性フィルムの製造方法を提供することができる。

本発明の効果の発現機構又は作用機構については、明確にはなっていないが、以下のように推察している。

本発明では、第1のガスバリアー層上に形成される第2のガスバリアー層をポリシラザン改質層とし、かつ、第2のガスバリアー層の表面のナノインデンテーション法で測定した弾性率と硬度が、上記条件〔A〕及び〔B〕を満たすことにより、第2のガスバリアー層の脆性が低減することで、高いガスバリアー性とカッティングの際のクラック耐性及びガスバリアー層表面に点状の衝撃が印加されるような取扱い時を受けた場合でも高いガスバリアー性を維持することができる。

また、本発明のガスバリアー性フィルムの製造方法によれば、真空紫外線を連続的に照射して改質処理を行う場合に比べて、特定の上記条件で間欠的に照射した場合の方が、第2のガスバリアー層の改質表面の弾性率に対する硬度の比率が低下し、衝撃に対する耐性が向上し、クラックが生じにくくなる。詳細なメカニズムは、明らかではないが、以下のように推察している。

ポリシラザンは172nmの真空紫外線光に強い吸収を有しており、120nmの厚さで、照射光の約90%を吸収する。したがって、真空紫外線照射中はポリシラザンの被照射面の表層側の温度が上昇するが、真空紫外線を連続的に照射して改質処理を行う場合に比べて、特定の上記条件で間欠的に照射した場合の方が、ポリシラザンの被照射面の表層側の温度の過度な上昇を抑えられると考えられる。このように、真空紫外線照射による改質処理中の温度上昇を制御することで、第2のガスバリアー層表面を、弾性率に対する硬度の比率が低い状態に改質できると考えられる。

図面の簡単な説明

[0015] [図1]ガスバリアー性フィルム積層体の構成を示す断面図

[図2]第1のガスバリアー層のケイ素、炭素、酸素の分布曲線を示すグラフ

[図3]第1のガスバリアー層のC/Si比、O/Si比の分布曲線を示すグラフ

[図4]第1のガスバリアー層のケイ素、炭素、酸素の分布曲線を示すグラフ

[図5]第1のガスバリアー層のC/Si比、O/Si比の分布曲線を示すグラフ

[図6]第1のガスバリアー層を構成する SiO_xC_y の組成を表す直交座標

[図7]第1のガスバリアー層を構成する SiO_xC_y の組成を表す直交座標

[図8]第1のガスバリアー層を構成する SiO_xC_y の組成を表す直交座標

[図9]第1のガスバリアー層を構成する SiO_xC_y の組成を表す直交座標

[図10]ローラー間放電プラズマCVD装置の一例を示す模式図

[図11]真空紫外線照射装置の一例を示す模式図

[図12]ガスバリアー性フィルムの製造装置の一例を示す模式図

[図13]エキシマ照射装置の照度分布を示す図

[図14]エキシマ照射装置の照度分布を示す図

発明を実施するための形態

[0016] 本発明のガスバリアー性フィルムは、基材上に、第1のガスバリアー層と第2のガスバリアー層とが、この順に形成されたガスバリアー性フィルムであって、前記第2のガスバリアー層が、ポリシラザン改質層であり、かつ、前記第2のガスバリアー層の表面のナノインデンテーション法で測定した弾性率と硬度が、上記条件[A]及び[B]を満たす。この特徴は、下記実施形態に係る発明に共通又は対応する技術的特徴である。

本発明の実施態様としては、前記第1のガスバリアー層が、気相成膜層であることが、衝撃耐性に加え、85℃、85%RHのような過酷な高温高湿環境下においても、ハイバリア性を維持できる点で好ましい。

[0017] 前記第1のガスバリアー層が、ケイ素、酸素及び炭素を含有し、前記第1のガスバリアー層の厚さ方向の炭素の含有量を示す曲線が、4個以上の極大値を有し、前記第1のガスバリアー層の層厚を炭素分布曲線の極大値数で割った値〔層厚/炭素の極大値数〕が、25nm以下であることが、ガスバリアー性フィルムの伸長に対し、ガスバリアー性フィルムの水蒸気透過度の悪化を抑制することができる点で好ましい。

[0018] 前記第1のガスバリアー層の組成を SiO_xC_y で表したとき、横軸をx、

縦軸を y とした座標上で、 $A(x=0.70, y=1.10)$ 、 $B(x=0.90, y=1.40)$ 、 $C(x=1.80, y=0.20)$ 、 $D(x=1.60, y=0.20)$ の4点で囲まれた範囲内の組成を、厚さ方向に $40 \sim 200 \text{ nm}$ の範囲内で有することが好ましい。これにより、ガスバリアー性、物理的特性及び光学特性において好ましい組成となる。

[0019] 本発明のガスバリアー性フィルムの製造方法は、基材上に、第1のガスバリアー層を形成する工程と、前記第1のガスバリアー層上に、第2のガスバリアー層を形成する工程と、を有し、前記第2のガスバリアー層を形成する工程が、前記第1のガスバリアー層上にポリシラザンを含む塗布液を塗布し、乾燥する塗膜形成工程と、形成した塗膜に対して真空紫外線を照射する改質処理工程と、を有し、前記改質処理工程が、塗膜面が受ける照度として、 20 mW/cm^2 以下となる期間と、 20 mW/cm^2 を超える期間とを交互に有し、前記改質処理工程の全時間を $t \text{ (min)}$ 、塗膜面が受ける照度が 20 mW/cm^2 を超える期間の回数を $n \text{ (回)}$ としたときに、 n/t を、 $4 \sim 100 \text{ (回/min)}$ の範囲内とすることを特徴とする。これにより、第2のガスバリアー層の改質表面の弾性率に対する硬度の比率が低下し、衝撃に対する耐性が向上し、クラックを抑制することができる。

[0020] 以下、本発明とその構成要素、及び本発明を実施するための形態・態様について詳細な説明をする。なお、本願において、「 $\sim$ 」は、その前後に記載される数値を下限値及び上限値として含む意味で使用する。

[0021] [本発明のガスバリアー性フィルムの概要]

本発明のガスバリアー性フィルムは、基材上に、第1のガスバリアー層と第2のガスバリアー層とが、この順に形成されたガスバリアー性フィルムであって、前記第2のガスバリアー層が、ポリシラザン改質層であり、かつ、前記第2のガスバリアー層の表面のナノインデンテーション法で測定した弾性率と硬度が、下記条件 [A] 及び [B] を満たすことを特徴とする。

[A] 弾性率： $8 \sim 17 \text{ GPa}$ の範囲内

[B] 硬度：硬度 $\leq 0.18 \times \text{弾性率} + 2.1 \text{ GPa}$

[0022] [ナノインデンテーション法による弾性率及び硬度]

第2のガスバリアー層の表面の弾性率が、8～17 GPaの範囲内で、かつ、硬度を上記[B]で表される式（以下、式[B]ともいう。）で算出される値の範囲としたのは、弾性率が、8 GPa以上であると湿熱耐性が十分となり、17 GPa以下であると、表面の硬度が高くなり過ぎることなく、衝撃によるクラックが形成されることもないためである。

また、弾性率が8～17 GPaの範囲内であり、さらに、硬度が上記式[B]で算出される値の範囲内であれば、衝撃によるクラックの形成がより形成されにくくなる。

硬度の下限は特にないが、上記式[B]で算出される値の85%以上であることが好ましく、90%以上であることがより好ましい。

また、硬度については、下記[C]で表される式を満たすことがより好ましい。

[C] 硬度：硬度 $\leq 0.18 \times$ 弾性率 $+ 2.0$ GPa

[0023] ナノインデンテーション法とは、原子間力顕微鏡（AFM）に、押し込み硬度測定用モジュール（トランスデューサーと押し込みチップにて構成）を付加することにより、ナノレベルでの押し込み硬度測定を行うことができるようになった測定方法である。

[0024] さらに詳しくは、微小なダイヤモンド圧子を形成した第2のガスバリアー層に押し込みながら荷重と押し込み深さ（変位量）の関係を測定し、測定値から塑性変形硬さを算出する方法である。

[0025] 本発明に係るナノインデンテーション弾性率（ E_r ）は、例えば、エスアイ・ナノテクノロジー社製、走査プローブ顕微鏡SPI3800Nを用いると好適に測定することができる。

圧子としては、ベルコピッチ型圧子（先端稜角142.3°）と呼ばれる三角錘型ダイヤモンド製圧子を用いることができる。

[0026] 測定にあたっては、まず、前記した三角錘型ダイヤモンド製圧子を試料表

面に直角に当て、徐々に荷重を印加し、最大荷重到達後に荷重を0にまで徐々に戻すとよい。このときの最大荷重 P を圧子接触部の投影面積 A で除した値 P/A をナノインデンテーション硬度(H)として算出することができる。ナノインデンテーション弾性率(E_r)は、除荷曲線の傾き S としたとき、下記式を用いて算出することができる。

[0027] (式) $E_r = (S \times \sqrt{\pi}) / (2\sqrt{A})$

ただし、 π は円周率を示す。

なお、標準試料として、附属の溶融石英を押し込んだ結果得られる硬さが $9.5 \pm 1.5 \text{ GPa}$ となるよう、事前に測定装置を校正して測定するとよい。

[0028] 原理の詳細は、Handbook of Micro/Nano Tribology (Bharat Bhushan編 CRC)に記載されている。

[0029] 測定試料は、スライドガラス上に東亜合成株式会社製接着剤アロンアルファ(登録商標)を1滴滴下した後、約1cm角に切った試料を載せ、24時間放置して硬化させるとよい。

最大荷重 P は、最大深さが15nmとなるようにあらかじめ設定(例えば、 $50 \mu\text{N}$)しておくのがよく、負荷及び除荷とも5秒で行うとよい。

[0030] [水蒸気透過度]

本発明のガスバリアー性フィルムは、 38°C 、 $100\% \text{RH}$ 条件下での水蒸気透過度(WVTR)が、 $5 \times 10^{-4} (\text{g} / (\text{m}^2 \cdot 24 \text{hr}))$ 以下であることが好ましい。

38°C 、 $100\% \text{RH}$ 条件下での水蒸気透過度の測定には、MOCON社製の水蒸気透過率測定装置AQUATRANを用いることができる。

[0031] また、本発明のガスバリアー性フィルムは、 85°C 、 $85\% \text{RH}$ 条件下での水蒸気透過度(WVTR)が、 $1 \times 10^{-2} (\text{g} / (\text{m}^2 \cdot 24 \text{hr}))$ 以下であることが好ましい。

85°C 、 $85\% \text{RH}$ 条件下での水蒸気透過度は、Ca法を用いて測定することができる。Ca法は、ガスバリアー性フィルムに金属Caを蒸着し、該

フィルムを透過した水分で金属Caが腐食される現象を利用する方法である。腐食面積とそこに到達する時間から水蒸気透過度を算出する。

具体的には、以下のとおりである。

[0032] 水分不透過基板上に、水分と反応して腐食する腐食性金属層と、評価するガスバリアー性フィルムとをこの順に積層し、水蒸気透過度評価セルを作製する。

次いで、水蒸気に曝す前の水蒸気透過度評価セルを85℃、85%RHの環境下に保持し、水蒸気に曝す。

水蒸気に曝す前後の水蒸気透過度評価セルに対して、特開2005-283561号公報に記載の方法に基づき、金属カルシウムの腐食量からセル内に透過した水分量を計算することによって測定する。

[0033] [ガスバリアー性フィルムの構成]

図1は、ガスバリアー性フィルムと、ガスバリアー性フィルムの両主面に保護フィルムが貼合されたガスバリアー性フィルム積層体の構成を示した断面図である。

ガスバリアー性フィルム10は、基材11と、基材11の一方の面に形成された第1のガスバリアー層121と、第1のガスバリアー層121上に形成された第2のガスバリアー層122とを備える。

ガスバリアー性フィルム10の両主面に、第1保護フィルム20と第2保護フィルム25がそれぞれ設けられてガスバリアー性フィルム積層体が構成されている。

なお、ガスバリアー性フィルム積層体は、第2のガスバリアー層122がポリシラザン改質層で、かつ、第2のガスバリアー層122の表面の上記弾性率と硬度が、上記条件[A]及び[B]を満たすガスバリアー性フィルム10を有していれば、その他の構成については特に限定されない。

[0034] 基材11は、支持体13と、支持体13の両面に設けられたハードコート層14、15とを備える。図1に示すガスバリアー性フィルム10では、第1及び第2のガスバリアー層121、122が形成されている面にハードコ

ート層 1 4 が設けられ、第 1 及び第 2 のガスバリアー層 1 2 1, 1 2 2 が形成されている面と反対側の面にハードコート層 1 5 が設けられている。

[0035] ガスバリアー性フィルム積層体において、ガスバリアー性フィルム 1 0 の両主面には、第 1 保護フィルム 2 0 と第 2 保護フィルム 2 5 とが設けられている。ガスバリアー性フィルム 1 0 の製造工程中や、ガスバリアー性フィルム 1 0 を適用する電子デバイスの製造工程中において、基材 1 1 やガスバリアー層 1 2 1, 1 2 2 等に傷等の損傷が発生すると、ガスバリアー性の低下や電子デバイス等の外観上の不良が発生してしまう。このため、上記各製造工程中において、基材 1 1 やガスバリアー層 1 2 1, 1 2 2 等の損傷を防ぐために、ガスバリアー性フィルム 1 0 の両主面に、剥離可能な第 1 保護フィルム 2 0 と第 2 保護フィルム 2 5 を設けることが好ましい。

[0036] 第 1 保護フィルム 2 0 は、第 1 保護基材 2 1 と第 1 粘着剤層 2 2 とから構成されている。そして、第 1 粘着剤層 2 2 が第 2 のガスバリアー層 1 2 2 上を覆うように設けられ、この第 1 粘着剤層 2 2 を介して第 1 保護基材 2 1 がガスバリアー性フィルム 1 0 に貼合されている。また、第 1 保護フィルム 2 0 は、ガスバリアー性フィルム 1 0 から第 1 保護フィルム 2 0 が剥離可能なように、又は、第 1 粘着剤層 2 2 から第 1 保護基材 2 1 が剥離可能なように、貼合されている。

[0037] 第 2 保護フィルム 2 5 は、第 2 保護基材 2 6 と第 2 粘着剤層 2 7 とから構成されている。そして、第 2 粘着剤層 2 7 が基材 1 1 の裏面側（ハードコート層 1 5 側）を覆うように設けられ、この第 2 粘着剤層 2 7 を介して第 2 保護基材 2 6 がガスバリアー性フィルム 1 0 に貼合されている。また、第 2 保護フィルム 2 5 は、ガスバリアー性フィルム 1 0 から第 2 保護フィルム 2 5 が剥離可能なように貼合されている。

[0038] このため、図 1 に示す構成のガスバリアー性フィルム積層体は、ガスバリアー性フィルム 1 0 の第 2 のガスバリアー層 1 2 2 と、第 1 保護フィルム 2 0 の第 1 粘着剤層 2 2 との間において、第 1 保護フィルム 2 0 とガスバリアー性フィルム 1 0 との剥離が可能である。又は、第 1 保護フィルム 2 0 の第

1 保護基材 2 1 と、第 1 保護フィルム 2 0 の第 1 粘着剤層 2 2 との間において、第 1 保護基材 2 1 とガスバリアー性フィルム 1 0 との剥離が可能である。さらに、基材 1 1 と、第 2 保護フィルム 2 5 の第 2 粘着剤層 2 7 との間において、第 2 保護フィルム 2 5 とガスバリアー性フィルム 1 0 との剥離が可能である。

[0039] [ガスバリアー性フィルムの構成要素]

[基材]

ガスバリアー性フィルム 1 0 に用いられる基材 1 1 としては、例えば、樹脂フィルム等が挙げられる。樹脂フィルムは、第 1 及び第 2 のガスバリアー層 1 2 1, 1 2 2 を保持できるフィルムであれば材質、厚さ等に特に制限はなく、使用目的等に応じて適宜選択することができる。樹脂フィルムとしては、従来公知の樹脂フィルムを用いることができる。

基材 1 1 は、複数の材料から形成されていてもよい。樹脂フィルムとしては、特開 2 0 1 3 - 2 2 6 7 5 8 号公報の段落 [0 1 2 4] ~ [0 1 3 6]、国際公開第 2 0 1 3 / 0 0 2 0 2 6 号の段落 [0 0 4 4] ~ [0 0 4 7] 等に記載された樹脂フィルムを挙げることができる。

[0040] 基材 1 1 として用いることができる樹脂フィルムのより好ましい具体例としては、ポリエチレンテレフタレート (PET)、ポリエチレンナフタレート (PEN)、ポリカーボネート (PC)、ポリシクロオレフィン (COP) が挙げられる。

[0041] 基材 1 1 は、光の吸収が少なく、ヘイズが小さいことが好ましい。このため、基材 1 1 は、一般的に光学フィルムに適用される樹脂フィルムから、適宜選択して用いることができる。

[0042] また、基材 1 1 は、樹脂フィルムが単独又は複数用いられていてもよく、複数の層から形成されていてもよい。例えば、樹脂フィルムを支持体 1 3 とし、この支持体 1 3 の両面にハードコート層 1 4, 1 5 とが設けられた構成であってもよい。

[0043] 基材 1 1 は、枚葉形状及びロール形状に限定されないが、生産性の観点か

らロール・to・ロール方式でも対応できるロール形状が好ましい。また、基材11の厚さは、特に制限されないが、5～500 μ mの範囲内が好ましい。

[0044] [ハードコート層]

基材11が表面にハードコート層14, 15を有することにより、ガスバリアー性フィルム10の耐久性や平滑性が向上する。ハードコート層14, 15は、硬化型樹脂から形成されていることが好ましい。

硬化性樹脂としては、エポキシ樹脂、シアネートエステル樹脂、フェノール樹脂、ビスマレイミドトリアジン樹脂、ポリイミド樹脂、アクリル樹脂、ビニルベンジル樹脂等の熱硬化型樹脂、紫外線硬化型ウレタンアクリレート系樹脂、紫外線硬化型ポリエステルアクリレート系樹脂、紫外線硬化型エポシアクリレート系樹脂、紫外線硬化型ポリオールアクリレート系樹脂、紫外線硬化型エポキシ樹脂等の活性エネルギー線硬化型樹脂が挙げられる。

[0045] また、ハードコート層14, 15には、耐傷性、滑り性や屈折率を調整するために、酸化ケイ素、酸化チタン、酸化アルミニウム、酸化ジルコニウム、酸化マグネシウム等の無機化合物の微粒子、又は、ポリメタアクリル酸メチルアクリレート樹脂粉末、アクリルスチレン系樹脂粉末、ポリメチルメタクリレート樹脂粉末、シリコン系樹脂粉末、ポリスチレン系樹脂粉末、ポリカーボネート樹脂粉末、ベンゾグアナミン系樹脂粉末、メラミン系樹脂粉末、ポリオレフィン系樹脂粉末、ポリエステル系樹脂粉末、ポリアミド系樹脂粉末、ポリイミド系樹脂粉末、ポリフッ化エチレン系樹脂粉末等の紫外線硬化性樹脂組成物を加えることができる。

また、ハードコート層14, 15の耐熱性を高めるために、光硬化反応を抑制しないような酸化防止剤を選んで用いることができる。さらに、ハードコート層14, 15は、シリコン系界面活性剤、ポリオキシエーテル化合物、フッ素シロキサングラフトポリマーを含有してもよい。

[0046] ハードコート層14, 15を形成するための塗布液に含有される有機溶媒としては、例えば、炭化水素類（例えば、トルエン、キシレン等）、アルコ

ール類（例えば、メタノール、エタノール、イソプロパノール、ブタノール、シクロヘキサノール等）、ケトン類（例えば、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン等）、エステル類（例えば、酢酸メチル、酢酸エチル、乳酸メチル等）、グリコールエーテル類、その他の有機溶媒の中から適宜選択し、又はこれらを混合し利用できる。

また、塗布液に含有される硬化型樹脂含量は、例えば、5～80質量%の範囲内であることが好ましい。

[0047] ハードコート層14, 15は、上記塗布液を用いて、グラビアコーター、ディップコーター、リバースコーター、ワイヤーバーコーター、ダイコーター、インクジェット法等公知の湿式塗布方法で塗設することができる。

塗布液の層厚としては、例えば0.1～30 μm の範囲内であることが好ましい。また、支持体13に塗布液を塗布する前に、あらかじめ支持体13に真空紫外線照射等の表面処理を行うことが好ましい。

[0048] 塗布液を塗布して形成した塗膜には、紫外線等の活性エネルギー線を照射して樹脂を硬化させる。これにより、ハードコート層14, 15を形成する。

硬化に用いる光源としては、例えば、低圧水銀灯、中圧水銀灯、高圧水銀灯、超高圧水銀灯、カーボンアーク灯、メタルハライドランプ、キセノンランプ等が挙げられる。照射条件は、例えば50～2000 mJ/cm^2 の範囲内が好ましい。

[0049] [第1のガスバリアー層]

第1のガスバリアー層121は、ケイ素、酸素及び炭素を含有することが好ましい。また、第1のガスバリアー層121の厚さ方向の炭素の含有量を示す曲線が、少なくとも4個の極大値を有し、かつ、第1のガスバリアー層121の層厚を炭素分布曲線の極大値で割った値〔層厚／炭素の極大値数〕が25nm以下であることが好ましい。

また、第1のガスバリアー層121は、下記の組成及び炭素分布曲線の規定を満たすことが好ましい。

[0050] <第1のガスバリアー層の組成及び炭素分布曲線>

第1のガスバリアー層121は、 SiO_xC_y の元素組成式で表されることが好ましい。ここで、 SiO_xC_y における x の値は、ケイ素に対する酸素の含有量(O/Si)として表され、 y の値は、ケイ素に対する炭素の含有量(C/Si)として表される。

[0051] 図2に、第1のガスバリアー層121の厚さ方向のケイ素原子の含有量(at%)を示す曲線(以下、ケイ素分布曲線)と、第1のガスバリアー層121の厚さ方向の炭素原子の含有量(at%)を示す曲線(以下、炭素分布曲線)と、第1のガスバリアー層121の厚さ方向の酸素原子の含有量(at%)を示す曲線(以下、酸素分布曲線)とのグラフを示す。

[0052] また、図3に、第1のガスバリアー層121の厚さ方向のケイ素に対する炭素の組成比(C/Si)を示す曲線(以下、 C/Si 比分布曲線)と、第1のガスバリアー層121の厚さ方向のケイ素に対する酸素の組成比(O/Si)を示す曲線(以下、 O/Si 比分布曲線)とのグラフを示す。また、図3に示すグラフでは、ケイ素の比率を SiO_xC_y の組成式に基づいて1に規定している。

[0053] なお、図2に示す、第1のガスバリアー層121の厚さ方向の各元素の含有量、及び、この含有量を示す曲線や極大値については、後述するXPSデプスプロファイルの測定によって求めることができる。また、図3に示す、第1のガスバリアー層121の厚さ方向のケイ素原子に対する炭素原子の組成比(C/Si)、酸素原子の組成比(O/Si)、及び、この組成比を示す曲線や極大値については、図2におけるXPSデプスプロファイルの測定値から算出することができる。

[0054] 図2に示すように、第1のガスバリアー層121は、ケイ素原子、炭素原子及び酸素原子の含有量が深さ方向に連続的に変化する。すなわち、図2に示すように、第1のガスバリアー層121において、層厚方向における層表面からの距離(L)と、ケイ素原子、炭素原子及び酸素原子の含有量との関係を示す各分布曲線が、連続的に変化する。

- [0055] また、図3に示すように、第1のガスバリアー層121において、層厚方向における層表面からの距離(L)と、ケイ素原子に対する炭素原子の比率を示すC/Si比分布曲線が、連続的に変化する。同様に、ケイ素原子に対する酸素原子の比率を示すO/Si比分布曲線が、連続的に変化する。
- [0056] ガスバリアー性フィルム10は、炭素分布曲線が、6個以上の極大値を有し、かつ、第1のガスバリアー層12の「層厚／極大値数」が25nm以下であることが好ましい。図2に示すグラフでは、約55nmの厚さの第1のガスバリアー層において、炭素分布曲線が図面に矢印で示す6個の極大値を有する。このため「層厚／極大値数」は約9nmとなる。
- [0057] 極大値の数と、「層厚／極大値数」は、後述する真空プラズマCVD法を用いた気相成膜ガスバリアー層の成膜条件を変更することにより、任意に調整することができる。例えば、気相成膜ガスバリアー層の成膜において基材の搬送速度を上げることで、隣接する極大値間の距離を小さくすることができる。また、気相成膜ガスバリアー層の成膜速度を上げることで、同じ厚さのガスバリアー層121において極大値の数が多くなりやすい。
- [0058] 第1のガスバリアー層121の炭素分布曲線において、隣り合う極大値同士の間は、組成が連続して変化する一つの領域として考えられる。このため、第1のガスバリアー層121は、極大値の数だけ、厚さ方向に組成が連続して変化する領域を有している。したがって、炭素分布曲線が6個以上の極大値を有する構成は、ケイ素、酸素及び炭素の組成比の異なる領域を層厚方向に複数有し、この複数の領域が層厚方向に積層されていることを示す。さらに、第1のガスバリアー層121の炭素分布曲線において、極大値の数が増えるほど、組成が連続して変化する一つの領域が第1のガスバリアー層121内に多く存在する。
- [0059] また、第1のガスバリアー層121において、炭素分布曲線の「層厚／極大値数」が25nm以下の構成は、炭素分布曲線における極大値の発生確率を示している。例えば、「層厚／極大値数」が25nmであれば、厚さ方向において、平均25nmあたりに一つの極大値を有することを示す。極大値

が発生する割合を25 nm以下と小さくすることにより、組成が連続して変化する一つの領域の厚さを、小さくすることができる。すなわち、第1のガスバリアー層12をより薄い層が積層した状態と同様の構成とすることができる。

[0060] 第1のガスバリアー層121において、隣り合う極大値と極大値との平均間隔が25 nm以下であり、かつ、組成が連続して変化する領域が厚さ方向に6層以上存在することにより、ガスバリアー性フィルム10の伸長に対し、ガスバリアー性フィルム10の水蒸気透過度(WVTR)の悪化を抑制することができる。

[0061] 第1のガスバリアー層121が、組成が連続して変化する複数の領域を有することにより、伸長後のガスバリアー性フィルム10の水蒸気透過度(WVTR)の悪化を抑制することができる理由は、以下のように考えられる。なお、以下の説明は、第1のガスバリアー層121の構成及び効果から導かれる、水蒸気透過度(WVTR)の悪化抑制のメカニズムに対する推測の一つであり、水蒸気透過度(WVTR)の悪化が抑制されるメカニズム等は以下の記載に限定されない。

[0062] 例えば、第1のガスバリアー層121が単層構成である場合、ガスバリアー性フィルム10の伸長において、第1のガスバリアー層121内の1箇所クラックが発生すると、このクラックが厚さ方向に伝搬し、クラックが第1のガスバリアー層121の厚さ方向に貫通しやすい。このように、クラックが第1のガスバリアー層121の厚さ方向を貫通すると、このクラック内を水分等が容易に通過できるため、ガスバリアー性フィルム10の水蒸気透過度(WVTR)が悪化する。

[0063] しかし、第1のガスバリアー層121が、連続して組成が変化する領域を複数有することにより、第1のガスバリアー層121内の1箇所(一つの領域)にクラックが発生し、クラックが発生した領域内を厚さ方向に貫通した場合にも、クラックが他の領域までの間で終端し、他の領域にはクラックが伝搬しにくい。さらに、第1のガスバリアー層121は複数の領域が積層され

ているため、クラックが発生した領域は他の領域によって被覆される。このため、第1のガスバリアー層121内に発生した微小なクラック及びこのクラックが発生した領域は、他の領域によって遮蔽される。すなわち、第1のガスバリアー層121内に光学顕微鏡観察で検出されない程度の微小なクラックが発生しても、この微小なクラックが、第1のガスバリアー層121全体を貫通するほど成長せず、クラックが他の領域によって第1のガスバリアー層121内に封じ込められる。したがって、第1のガスバリアー層121が、組成が連続して変化する領域を厚さ方向に複数有することにより、伸長後のガスバリアー性フィルム10の水蒸気透過度(WVTR)の悪化を抑制することができる。

[0064] 第1のガスバリアー層121において、炭素分布曲線が6個以上の極大値を有することが好ましい。一般的には、組成が連続して変化する領域の層数は、炭素分布曲線の極大値の数+1層となるため、炭素分布曲線が6個以上の極大値を有すると、組成が連続して変化する領域が7層以上設けられる。組成が連続して変化する領域が7層以上設けられることにより、微小なクラックが発生した領域を他の領域が被覆する作用が発現しやすく、第1のガスバリアー層121全体でのクラックの貫通を防ぐ効果を発現しやすい。

[0065] また、炭素分布曲線の極大値の数が多いほど、組成が連続して変化する領域の積層数が増加する。第1のガスバリアー層121により多くの領域が積層された状態の方が、クラックが発生した領域を他の領域が被覆する作用が発現しやすい。このため、炭素分布曲線の極大値の数は、多いほど好ましく、炭素分布曲線の極大値の数は、8個以上であることが好ましく、12個以上であることがより好ましい。

[0066] 図4及び図5に、炭素分布曲線の極大値が12個の場合の第1のガスバリアー層121における、各分布曲線を示す。なお、図4及び図5に示すグラフは、上述の図2及び図3に対応し、グラフの詳細については、図2及び図3と同様である。

[0067] 図4は、第1のガスバリアー層121の厚さ方向のケイ素原子の含有量を

示す曲線（以下、ケイ素分布曲線）と、第1のガスバリアー層121の厚さ方向の炭素原子の含有量を示す曲線（以下、炭素分布曲線）と、第1のガスバリアー層121の厚さ方向の酸素原子の含有量を示す曲線（以下、酸素分布曲線）とを示すグラフである。

[0068] また、図5は、第1のガスバリアー層121の厚さ方向のケイ素に対する炭素の組成比（ C/Si ）を示す曲線（以下、 C/Si 比分布曲線）と、第1のガスバリアー層121の厚さ方向のケイ素に対する酸素の組成比（ O/Si ）を示す曲線（以下、 O/Si 比分布曲線）とを示すグラフである。図5に示すグラフでは、 SiO_xC_y の組成式に基づいてケイ素の比率を1に規定している。

[0069] 図4及び図5に示す例のガスバリアー性フィルム10は、約105nmの厚さの第1のガスバリアー層121において、炭素分布曲線が図面に矢印で示す12個の極大値を有する。このため、図4に示すグラフでは、[層厚／極大値数]は約9nmとなる。したがって、図4及び図5に示す例も、上述の図2及び図3に示す例と同様に、ガスバリアー性フィルム10に要求される、第1のガスバリアー層121の[層厚／極大値数]が25nm以下の規定を満たす。

[0070] さらに、第1のガスバリアー層121の厚さが一定の条件では、組成が連続して変化する領域の厚さが小さい方が、より多くの領域が積層された状態となる。すなわち第1の、ガスバリアー層121全体の厚さを、炭素分布曲線の極大値の数で割った値[層厚／極大値数]が小さくなるほど、組成が連続して変化する各領域の厚さが小さくなる。したがって、第1のガスバリアー層121の厚さが一定の条件においては、[層厚／極大値数]が小さくなるほど、多くの領域を積層させることが可能となり、微小なクラックが発生した領域を他の領域が被覆する作用を発現しやすくなる。このため、第1のガスバリアー層121の[層厚／極大値数]が15nm以下であることがより好ましい。

[0071] <第1のガスバリアー層の組成式 SiO_xC_y >

第1のガスバリアー層121は、上述のように、ケイ素、酸素及び炭素を含有し、 SiO_xC_y の組成で表されることが好ましい。そして、 SiO_xC_y における x の値は、ケイ素に対する酸素の含有量(O/Si)として表され、 y の値は、ケイ素に対する炭素の含有量(C/Si)として表される。

[0072] ガスバリアー性フィルム10において、第1のガスバリアー層121は、第1のガスバリアー層121の組成を SiO_xC_y で表したとき、 $y < 0.2$ の組成を有する領域の厚さと、 $y > 1.4$ の組成を有する領域の厚さとの合計が、20nm未満であることが好ましい。

[0073] $y < 0.2$ の組成は、炭素比率が少なく酸素比率が多い領域である。すなわち、第1のガスバリアー層121が、 SiO_2 に近い組成となる。 SiO_2 に近い組成を有する領域は、伸長処理でクラックが入りやすい。

[0074] また、 $y > 1.4$ の組成は、酸素比率が少なく炭素比率が多い領域である。すなわち第1のガスバリアー層121が、 SiC_2 に近い組成となる。この組成についても、上述の SiO_2 に近い組成を有する領域と同様に、伸長処理でクラックが入りやすい。

そこで、 $y < 0.2$ の組成を有する領域の厚さと、 $y > 1.4$ の組成を有する領域の厚さとの合計が、20nm未満とすることで、これらの領域にクラックが生じにくくなる。そして、他の異なる組成の領域にまでクラックが伝搬することなく、第1のガスバリアー層121のガスバリアー性が良好となる。

[0075] また、図6～図9に、第1のガスバリアー層121を構成する SiO_xC_y の組成において、横軸を x 、縦軸を y とした直交座標を示す。図6及び図7は、上述の図3に示す C/Si 比分布曲線及び O/Si 比分布曲線を有する第1のガスバリアー層121における、厚さごとの SiO_xC_y で表される組成の (x, y) の座標を示す。また、図8及び図9は、上述の図5に示す C/Si 比分布曲線、及び、 O/Si 比分布曲線を有する第1のガスバリアー層121における、厚さごとの SiO_xC_y で表される組成の (x, y) の座標を示す。なお、図6～図9に示す各 (x, y) は、図3及び図5の C/S

i 比分布曲線及びO/S i 比分布曲線において、白抜きの三角形で示す点における厚さでの組成を表している。

[0076] ガスバリアー性フィルム10は、図6及び図8に示すように、 SiO_xC_y で表した組成における厚さごとの(x, y)の分布において、下記A B C Dの4点の範囲内となる組成を、第1のガスバリアー層121の厚さ方向に40～200nmの範囲内で有していることが好ましい。

A (x = 0.70、y = 1.10)

B (x = 0.90、y = 1.40)

C (x = 1.80、y = 0.20)

D (x = 1.60、y = 0.20)

[0077] さらに、ガスバリアー性フィルム10は、図7及び図9に示すように、 SiO_xC_y で表した組成において厚さごとの(x, y)の分布において、下記A B E Fの4点の範囲内となる組成を、ガスバリアー層12の厚さ方向に40～200nmの範囲内で有していることが、より好ましい。

A (x = 0.70、y = 1.10)

B (x = 0.90、y = 1.40)

E (x = 1.80、y = 0.40)

F (x = 1.60、y = 0.40)

[0078] さらに、第1のガスバリアー層121の全てが、上位A B C Dの4点の範囲内となる組成であることが好ましく、上位A B E Fの4点の範囲内となる組成であることが特に好ましい。

第1のガスバリアー層121を構成する SiO_xC_y の組成は、図6～図9に示す、 $\text{SiC}_2-\text{SiO}_2$ 理論線に沿って分布しやすい傾向にある。そして、全体的に、 $\text{SiC}_2-\text{SiO}_2$ 理論線よりも炭素の原子比が多く領域に分布しやすい傾向にある。そして、 $\text{SiC}_2-\text{SiO}_2$ 理論線近傍の上記上位A B C Dの4点で囲まれた狭い範囲内が、第1のガスバリアー層121としてガスバリアー性、物理的特性及び光学特性において好ましい組成である。さらに、A B E Fの4点で囲まれたより狭い範囲内が、第1のガスバリアー層1

21としてガスバリアー性、物理的特性及び光学特性において特に好ましい組成である。

[0079] また、第1のガスバリアー層121は、 C/Si が0.95以上の組成となる領域と、 C/Si が0.7以下の組成となる領域の両方を有することが好ましい。さらに、第1のガスバリアー層121は、 C/Si が0.95以上の組成となる領域と、 C/Si が0.7以下の組成となる領域の両方を有し、かつ、第1のガスバリアー層121の70%以上の領域が、 C/Si が0.95以上又は C/Si が0.7以下のいずれかの領域に含まれることが好ましく、第1のガスバリアー層121の70%以上の領域、若しくは、全ての領域が、 C/Si が0.95以上又は C/Si が0.7以下のいずれかの領域に含まれることが好ましい。

[0080] さらに、図2～図5に示す炭素分布曲線のように、 C/Si が0.95以上の組成となる領域と、 C/Si が0.7以下の組成となる領域とが、厚さ方向において交互に積層されていることが好ましい。特に、炭素分布曲線のように、 C/Si が0.95以上の組成となる領域と、 C/Si が0.7以下の組成となる領域とが、交互に四つ以上積層されていることが好ましく、図4及び図5に示すように、各領域が六つ以上積層されていることがより好ましい。

[0081] 第1のガスバリアー層121を構成する SiO_xC_y の組成において、組成が異なる領域では、それぞれ物理的な特性が異なるため、各領域におけるクラックが発生しやすい条件も異なる。

例えば、第1のガスバリアー層121を構成する SiO_xC_y の組成においては、炭素の原子比が小さく、酸素の原子比が大きくなると、第1のガスバリアー層121の組成が SiO_2 の組成に近づき、第1のガスバリアー層121の物理的な特性がガラスのように脆く、割れやすくなりやすい。このため、炭素の原子比が大きい、 C/Si が0.95以上の組成を第1のガスバリアー層121が含むことにより、第1のガスバリアー層121にクラックが発生し難くすることができる。

[0082] また、 C/Si が 0.95 以上となる組成の領域とともに、 C/Si が小さい組成の領域、 C/Si が 0.70 以下の組成の領域とを含むことにより、異なる耐クラック性を有する領域が積層された構成となり、 C/Si を 0.95 以上となる組成の領域と、 C/Si が 0.70 以下の組成の領域とのいずれか一方の領域にクラックが発生しやすい条件においても、他方の領域にはクラックが発生しにくい。このため、第 1 のガスバリアー層 121 に、大きく組成の異なる領域が 2 以上存在すると、異なる耐クラック性を有する領域が積層された構成となり、一度に第 1 のガスバリアー層 121 の厚さ方向を貫通するような大きなクラックの発生が抑制できる。したがって、第 1 のガスバリアー層 121 において、全ての領域が一度に破損することがなくなるため、上述のクラックが発生した領域が他の領域によって被覆され、クラックが他の領域によって遮蔽されて第 1 のガスバリアー層 121 内に封じ込められる効果がより得られやすい。

[0083] <第 1 のガスバリアー層；気相成膜法>

第 1 のガスバリアー層 121 としては、ロール・to・ロール方式の適用が可能な無機化合物の気相成膜法により形成される気相成膜層であることが好ましい。

無機化合物の気相成膜法によって形成された第 1 のガスバリアー層 121（以下、気相成膜ガスバリアー層ともいう。）は、ケイ素、酸素及び炭素を含有する無機化合物を含む。無機化合物を含む気相成膜ガスバリアー層は、副次的な成分として、上記の無機化合物以外の元素を含有してもよい。

[0084] 気相成膜ガスバリアー層のガスバリアー性は、水蒸気透過度（WVTR）が、0.2（ $g/m^2/day$ ）以下であることが好ましく、 1×10^{-2} （ $g/m^2/day$ ）以下であることがより好ましい。気相成膜ガスバリアー層の層厚は、特に制限されないが、5～1000nm の範囲内であることが好ましい。このような範囲であれば、高いガスバリアー性能、折り曲げ耐性及び断裁加工適性に優れる。また、気相成膜ガスバリアー層は 2 層以上から構成されてもよい。

[0085] 気相成膜ガスバリアー層を形成するための気相成膜方法としては、特に限定されない。既存の薄膜堆積技術を利用することができる。例えば、従来公知の蒸着法、反応性蒸着法、スパッタ法、反応性スパッタ法、化学気相成長法等の気相製膜法を用いることができる。これらの気相成膜法によるガスバリアー層は、公知の条件を適用して作製することができる。

[0086] 例えば、化学気相成長法（Chemical Vapor Deposition：CVD）は、基材上に、目的

とする薄膜の成分を含む原料ガスを供給し、基材表面又は気相での化学反応により膜を堆積する方法である。また、化学反応を活性化する目的で、プラズマを発生させる方法等があり、熱CVD法、触媒化学気相成長法、光CVD法、プラズマを励起源としたプラズマCVD法（PECVD法）である真空プラズマCVD法、大気圧プラズマCVD法等の公知のCVD法が挙げられる。特に、PECVD法が好ましい方法である。

以下、化学気相成長法の好ましい手法として、真空プラズマCVD法について詳しく説明する。

[0087] （真空プラズマCVD法）

真空プラズマCVD法は、プラズマ源を搭載した真空容器に材料ガスを流入させ、電源からプラズマ源に電力供給することで真空容器内に放電プラズマを発生させ、プラズマで材料ガスを分解反応させ、生成された反応種を基材に堆積させる方法である。真空プラズマCVD法により得られる気相成膜ガスバリアー層は、原材料である金属化合物、分解ガス、分解温度、投入電力等の条件を選ぶことで、目的の化合物を製造できるため好ましい。

[0088] 原材料の化合物としては、ケイ素化合物、チタン化合物及びアルミニウム化合物等のケイ素を含む化合物及び金属を含む化合物を用いることが好ましい。これら原材料の化合物は、単独でも又は2種以上組み合わせても用いてもよい。

[0089] これらの、ケイ素化合物、チタン化合物及びアルミニウム化合物として、従来公知の化合物を用いることができる。例えば、公知の化合物としては特

開 2013-063658 号公報の段落 [0028] ~ [0031]、特開 2013-047002 号公報の段落 [0078] ~ [0081] 等に記載された化合物を挙げることができる。好ましくは、シラン、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、ヘキサメチルジシロキサン等が挙げられる。

[0090] また、これらの金属を含む原料ガスを分解して無機化合物を得るための分解ガスとしては、水素ガス、メタンガス、アセチレンガス、一酸化炭素ガス、二酸化炭素ガス、窒素ガス、アンモニアガス、亜酸化窒素ガス、酸化窒素ガス、二酸化窒素ガス、酸素ガス及び水蒸気等が挙げられる。また、上記分解ガスを、アルゴンガス、ヘリウムガス等の不活性ガスと混合して用いてもよい。原材料の化合物を含む原料ガスと、分解ガスを適宜選択することで所望の気相成膜ガスバリアー層を得ることができる。

[0091] (真空プラズマ CVD 装置)

以下、好適な形態である真空プラズマ CVD 法について具体的に説明する。

図 10 に、真空プラズマ CVD 法に適用される、ロール・to・ロール方式を用いたローラー間放電プラズマ CVD 装置の模式図の一例を示す。

[0092] 上述のプラズマ CVD 法により気相成膜ガスバリアー層を製造する際に用いることができる成膜装置としては、例えば、図 10 に示す製造装置を用いた場合には、プラズマ CVD 法を利用しながら、ロール・to・ロール方式で気相成膜ガスバリアー層を製造することができる。

以下、図 10 を参照しながら、気相成膜ガスバリアー層の製造方法についてより詳細に説明する。なお、図 10 は、気相成膜ガスバリアー層の製造において好適に利用することができる磁場を印加したローラー間放電プラズマ CVD 装置の一例を示す模式図である。

[0093] 図 10 に示す磁場を印加したローラー間放電プラズマ CVD 装置（以下、単にプラズマ CVD 装置ともいう。）50 は、主には、繰り出しローラー 51 と、搬送ローラー 52、搬送ローラー 54、搬送ローラー 55 及び搬送口

ーラー５７と、成膜ローラー５３及び成膜ローラー５６と、成膜ガス供給管５９と、プラズマ発生用電源６３と、成膜ローラー５３，５６の内部に設置された磁場発生装置６１及び磁場発生装置６２と、巻取りローラー５８とを備えている。また、このようなプラズマＣＶＤ製造装置においては、少なくとも成膜ローラー５３，５６と、成膜ガス供給管５９と、プラズマ発生用電源６３と、磁場発生装置６１，６２とが、図示を省略した真空チャンバー内に配置されている。

また、図１０においては、成膜ローラー５３，５６にプラズマ発生用電源６３に接続された電極ドラムが設置される。さらに、このようなプラズマＣＶＤ製造装置において、真空チャンバー（不図示）は、真空ポンプ（不図示）に接続されており、この真空ポンプにより真空チャンバー内の圧力を適宜調整することが可能となっている。

[0094] このようなプラズマＣＶＤ製造装置においては、一对の成膜ローラー（成膜ローラー５３と成膜ローラー５６）を一对の対向電極として機能させることが可能となるように、各成膜ローラーがそれぞれプラズマ発生用電源６３に接続されている。一对の成膜ローラーに、プラズマ発生用電源６３より電力を供給することにより、成膜ローラー５３と成膜ローラー５６との間の空間に放電し、プラズマを発生させることができる。このようなプラズマＣＶＤ製造装置においては、一对の成膜ローラー５３，５６は、その中心軸が同一平面上において略平行となるようにして配置することが好ましい。このようにして、一对の成膜ローラー５３，５６を配置することにより、成膜レートを倍にでき、なおかつ、同じ構造の膜を成膜できる。

[0095] また、成膜ローラー５３及び成膜ローラー５６の内部には、成膜ローラーが回転しても回転しないようにして固定された磁場発生装置６１及び磁場発生装置６２がそれぞれ設けられている。

[0096] さらに、成膜ローラー５３及び成膜ローラー５６としては、適宜公知のローラーを用いることができ、より効率よく薄膜を形成することができる観点から、直径が同一のものをすることが好ましい。また、このようなプラズマ

CVD製造装置に用いる繰り出しローラー51及び搬送ローラー52, 54, 55, 57としては、公知のローラーを適宜選択して用いることができる。また、巻取りローラー58も、気相成膜ガスバリアー層を形成した基材60を巻き取ることが可能なものであればよく、特に制限されず、適宜公知のローラーを用いることができる。

[0097] 成膜ガス供給管59としては、原料ガス及び酸素ガスを所定の速度で供給又は排出することが可能なものを適宜用いることができる。

さらに、プラズマ発生用電源63としては、従来公知のプラズマ発生装置の電源を用いることができる。このようなプラズマ発生用電源63としては、効率よくプラズマCVD法を実施することが可能となることから、一對の成膜ローラーの極性を交互に反転させることが可能なもの（交流電源など）を利用することが好ましい。また、このようなプラズマ発生用電源63としては、印加電力を10W～10kWの範囲とすることができ、かつ交流の周波数を50Hz～500kHzの範囲とすることが可能なものであることがより好ましい。また、磁場発生装置61, 62としては、適宜公知の磁場発生装置を用いることができる。

[0098] 図10に示すプラズマCVD装置50を用いて、例えば、原料ガスの種類、プラズマ発生装置の電極ドラムの電力、磁場発生装置の強度、真空チャンバー内の圧力（減圧度）、成膜ローラーの直径、樹脂基材の搬送速度等を適宜調整することにより、所望のガスバリアー層を製造することができる。

[0099] 図10に示すプラズマCVD装置50において、成膜ガス（原料ガス等）を真空チャンバー内に供給し、一對の成膜ローラー53, 56間に、磁場を発生させながらプラズマ放電を行うことにより、成膜ガス（原料ガス等）がプラズマによって分解され、成膜ローラー53が保持する基材60の表面上、及び、成膜ローラー56が保持する基材60の表面上に、気相成膜ガスバリアー層が形成される。なお、このような成膜に際しては、基材60が繰り出しローラー51、搬送ローラー52, 54, 55, 57、巻取りローラー58、及び、成膜ローラー53, 56等で搬送されることにより、ロール・

t o ・ ロール方式の連続的な成膜プロセスで気相成膜ガスバリアー層を形成することができる。

[0100] (原料ガス)

プラズマ化学気相成長法に用いる成膜ガスとしては、有機ケイ素化合物を含む原料ガスと酸素ガスとを用い、その成膜ガス中の酸素ガスの含有量は、成膜ガス中の有機ケイ素化合物の全量を完全酸化するのに必要な理論酸素量以下であることが好ましい。

[0101] 気相成膜ガスバリアー層の作製に用いる成膜ガスを構成する原料ガスとしては、少なくともケイ素を含有する有機ケイ素化合物を用いることが好ましい。

気相成膜ガスバリアー層の作製に適用可能な有機ケイ素化合物としては、例えば、ヘキサメチルジシロキサン、1, 1, 3, 3-テトラメチルジシロキサン、ビニルトリメチルシラン、メチルトリメチルシラン、ヘキサメチルジシラン、メチルシラン、ジメチルシラン、トリメチルシラン、ジエチルシラン、プロピルシラン、フェニルシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、オクタメチルシクロテトラシロキサン等が挙げられる。これらの有機ケイ素化合物の中でも、成膜での取り扱い及び得られる気相成膜ガスバリアー層のガスバリアー性等の観点から、ヘキサメチルジシロキサン、1, 1, 3, 3-テトラメチルジシロキサンが好ましい。また、これらの有機ケイ素化合物は、1種を単独で又は2種以上を組み合わせ使用することができる。

[0102] また、成膜ガスは、原料ガスの他に反応ガスとして、酸素ガスを含有することができる。酸素ガスは、原料ガスと反応して酸化物等の無機化合物となるガスである。成膜ガスとしては、原料ガスを真空チャンバー内に供給するために、必要に応じて、キャリアガスを用いてもよい。さらに、成膜ガスとしては、プラズマ放電を発生させるために、必要に応じて、放電用ガスを用いてもよい。このようなキャリアガス及び放電用ガスとしては、適宜公知の

ものを使用することができ、例えば、ヘリウム、アルゴン、ネオン、キセノン等の希ガスや水素ガスを用いることができる。

[0103] このような成膜ガスが、ケイ素を含有する有機ケイ素化合物を含む原料ガスと酸素ガスを含有する場合、原料ガスと酸素ガスの比率としては、原料ガスと酸素ガスとを完全に反応させるために理論上必要となる酸素ガスの量の比率よりも、酸素ガスの比率を過剰にし過ぎないことが好ましい。これについては、例えば、国際公開第2012/046767号等の記載を参照することができる。

[0104] (真空度)

真空チャンバー内の圧力（真空度）は、原料ガスの種類等に応じて適宜調整することができるが、0.5～100Paの範囲とすることが好ましい。

[0105] (ローラー成膜)

図10に示すプラズマCVD装置50を用いたプラズマCVD法においては、成膜ローラー53、56間に放電するために、プラズマ発生用電源63に接続された電極ドラムに印加する電力は、原料ガスの種類や真空チャンバー内の圧力等に応じて適宜調整することができる。電極ドラムに印加する電力としては、例えば、0.1～10kWの範囲内とすることが好ましい。このような範囲の印加電力であれば、パーティクル（不正粒子）の発生も見られず、成膜時に発生する熱量も制御範囲内であるため、成膜時の基材表面温度の上昇による、樹脂基材の熱変形、熱による性能劣化や成膜時の皺の発生もない。

[0106] プラズマCVD装置50において、基材60の搬送速度（ライン速度）は、原料ガスの種類や真空チャンバー内の圧力等に応じて適宜調整することができるが、0.25～100m/minの範囲内とすることが好ましく、0.5～20m/minの範囲内とすることがより好ましい。ライン速度が範囲内であれば、樹脂基材の熱に起因する皺も発生し難く、形成される気相成膜ガスバリアー層の厚さも十分に制御可能となる。

[0107] <X線光電子分光法による深さ方向の元素分布測定>

第1のガスバリアー層121内における炭素原子の含有比率の平均値は、以下のXPSデプスプロファイルの測定によって求めることができる。

[0108] 第1のガスバリアー層121の層厚方向における炭素分布曲線、酸素分布曲線、及びケイ素分布曲線等は、X線光電子分光法（XPS：Xray Photoelectron Spectroscopy）の測定と、アルゴン等の希ガスイオンスパッタとを併用することにより、試料内部を露出させつつ順次表面組成分析を行う、いわゆるXPSデプスプロファイル測定により作成することができる。このようなXPSデプスプロファイル測定により得られる分布曲線は、例えば、縦軸を各元素の原子比（単位：at%）とし、横軸をエッチング時間（スパッタ時間）として作成することができる。

なお、このように横軸をエッチング時間とする元素の分布曲線においては、エッチング時間が、第1のガスバリアー層121の層厚方向における第1のガスバリアー層121の表面からの距離におおむね相関する。このため、XPSデプスプロファイル測定の際に採用したエッチング速度とエッチング時間との関係から算出される、第1のガスバリアー層121の表面からの距離を「第1のガスバリアー層121の層厚方向における第1のガスバリアー層121の表面からの距離」として採用することができる。

また、このようなXPSデプスプロファイル測定に際して採用するスパッタ法としては、以下の測定条件とすることが好ましい。

[0109] （測定条件）

エッチングイオン種：アルゴン（Ar⁺）

エッチング速度（SiO₂熱酸化膜換算値）：0.05nm/sec

エッチング間隔（SiO₂換算値）：3nm以下

X線光電子分光装置：Thermo Fisher Scientific社製、機種名”VG Theta Probe”

照射X線：単結晶分光AlK α

X線のスポット及びそのサイズ：800×400 μ mの楕円形

[0110] 炭素分布曲線は、実質的に連続であることが好ましい。ここで、炭素分布

曲線が実質的に連続とは、具体的には、エッチング速度とエッチング時間とから算出される第1のガスバリアー層121のうちの少なくとも1層の層厚方向における該第1のガスバリアー層121の表面からの距離（L、単位：nm）と、炭素の原子比（C、単位：at%）との関係において、 $[(dC/dL) \leq 0.5]$ で表される条件を満たすことをいう。

[0111] <第1のガスバリアー層における炭素元素プロファイル>

第1のガスバリアー層121は、第1のガスバリアー層121の構成元素として炭素原子、ケイ素原子及び酸素原子を含むことが好ましい。そして、層厚方向に組成が連続的に変化することが好ましい。また、炭素原子比率が第1のガスバリアー層121の特定の領域において、濃度勾配を有して連続的に変化する構成を有することが、ガスバリアー性と屈曲性を両立する観点から好ましい。

[0112] このような炭素原子分布プロファイルを有する第1のガスバリアー層121においては、層内における炭素分布曲線が複数の極値を有することが好ましい。炭素分布曲線が複数の極値を有すると、得られる第1のガスバリアー層121のフィルムを屈曲させた場合におけるガスバリアー性が十分発揮できる。

[0113] なお、上記分布曲線の極値とは、第1のガスバリアー層121の厚さ方向において、第1のガスバリアー層121の表面からの距離に対する元素の原子比率の極大値又は極小値である。

極大値とは、第1のガスバリアー層121の表面からの距離を変化させた場合に元素の原子比率の値が増加から減少に変わる変曲点であり、かつ、その変曲点の位置から厚さ方向に2～20nm変化させた位置の元素の原子比率の値が1at%以上減少する点のことをいう。

また、極小値とは、第1のガスバリアー層121の表面からの距離を変化させた場合に元素の原子比の値が減少から増加に変わる変曲点であり、かつ、その変曲点の位置から厚さ方向に2～20nm変化させた位置の元素の原子比率の値が1at%以上増加する点のことをいう。すなわち、極大値及び

極小値は、厚さ方向の位置を2～20nmの範囲で変化させた際に、いずれかの範囲で元素の原子比の値が1at%以上減少又は増加する点である。

[0114] (第1のガスバリアー層における各元素プロファイル)

第1のガスバリアー層121においては、構成元素として炭素原子、ケイ素原子及び酸素原子を含有することが好ましいが、それぞれの原子の比率と、最大値及び最小値についての好ましい態様を、以下に説明する。

[0115] (炭素原子比率の最大値と最小値の関係)

第1のガスバリアー層121では、炭素分布曲線における炭素原子比率の最大の極値(最大値)と最小の極値(最小値)の差が3at%以上であることが好ましく、5at%以上であることがより好ましい。炭素原子比率の最大値及び最小値の差を3at%以上とすることにより、作製した第1のガスバリアー層121を屈曲させた際のガスバリアー性が十分得られる。最大値及び最小値の差が5at%以上であれば、得られる第1のガスバリアー層121のフィルムを屈曲させた場合におけるガスバリアー性がより向上する。

[0116] (酸素原子比率の最大値と最小値の関係)

第1のガスバリアー層121においては、酸素分布曲線における最大の極値(最大値)と最小の極値(最小値)の差の絶対値が3at%以上であることが好ましく、5at%以上であることがより好ましい。

[0117] (ケイ素原子比率の最大値と最小値の関係)

第1のガスバリアー層121においては、ケイ素分布曲線における最大の極値(最大値)と最小の極値(最小値)の差の絶対値が10at%未満であることが好ましく、5at%未満であることがより好ましい。最大の極値(最大値)と最小の極値(最小値)の差が10at%未満であれば、得られる第1のガスバリアー層121のガスバリアー性及び機械的強度が得られる。

[0118] また、膜面全体の均一性やガスバリアー性を向上させるためには、第1のガスバリアー層121が膜面方向(第1のガスバリアー層121の表面に平行な方向)で実質的に一様であることが好ましい。第1のガスバリアー層121が膜面方向において実質的に一様とは、XPSデプスプロファイル測定

により第1のガスバリアー層121の膜面の任意の2箇所の測定箇所について酸素分布曲線、炭素分布曲線、及び、酸素－炭素合計の分布曲線を作成した場合に、その任意の2箇所の測定箇所において得られる炭素分布曲線が持つ極値の数が同じであり、それぞれの炭素分布曲線における炭素の原子比率の最大値及び最小値の差の絶対値が、互いに同じであるか、又は、5 at % 以内の差であることをいう。

[0119] 上記した第1のガスバリアー層121のその他の構成については、国際公開第2012/046767号の段落[0025]～[0047]、特開2014-000782号公報の段落[0029]～[0040]等に記載された構成を適宜参照及び採用することができる。

[0120] <第1のガスバリアー層の厚さ>

第1のガスバリアー層121の厚さは、5～1000 nmの範囲内であることが好ましく、20～500 nmの範囲内であることより好ましく、40～300 nmの範囲内であることが特に好ましい。第1のガスバリアー層121の厚さが範囲内であれば、酸素ガスバリアー性、水蒸気バリアー性等のガスバリアー性に優れ、屈曲された状態でも良好なガスバリアー性が得られる。さらに、第1のガスバリアー層121の厚さの合計値が範囲内であると、上記効果に加えて所望の平面性を実現することができる。

[0121] <第1のガスバリアー層の形成方法>

第1のガスバリアー層121を形成する方法としては、特に限定されず公知の方法を用いることができるが、緻密に元素分布が制御させた第1のガスバリアー層121を形成することができる観点からは、上述の図10に示すローラー間放電プラズマCVD装置を用いて、磁場を印加したローラー間に放電空間を有する放電プラズマ化学気相成長法により形成する方法が好ましい。また、例えば、国際公開第2012/046767号の段落[0049]～[0069]等に記載の方法を参照することができる。

[0122] [第2のガスバリアー層]

第2のガスバリアー層122は、第1のガスバリアー層121上に形成さ

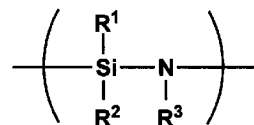
れ、ポリシラザン化合物を含有する層にエネルギーを印加して改質処理により形成されるポリシラザン改質層である。ポリシラザン化合物を含有する層は、ポリシラザン化合物を含む塗布液を公知の湿式塗布法により塗布することができる。

[0123] <ポリシラザン化合物>

ポリシラザン化合物とは、構造内にケイ素－窒素結合を持つポリマーで、酸窒化ケイ素の前駆体となるポリマーであり、下記一般式（１）の構造を有するものが好ましく用いられる。

[0124] [化1]

一般式(1)



[0125] 式中、 R^1 、 R^2 、及び R^3 は、各々水素原子、アルキル基、アルケニル基、シクロアルキル基、アリール基、アルキルシリル基、アルキルアミノ基、又はアルコキシ基を表す。

本発明では、得られる第２のガスバリアー層１２２の膜としての緻密性の観点からは、 R^1 、 R^2 及び R^3 の全てが水素原子であるパーヒドロポリシラザンが特に好ましい。

[0126] ポリシラザンは、有機溶媒に溶解した溶液の状態で市販されており、市販品をそのままポリシラザン含有塗布液として使用することができる。ポリシラザン溶液の市販品としては、ＡＺエレクトロニックマテリアルズ株式会社製のＮＮ１２０－２０、ＮＡＸ１２０－２０、ＮＬ１２０－２０などが挙げられる。

[0127] その他、ポリシラザンの詳細については、従来公知である特開２０１３－２５５９１０号公報の段落〔００２４〕～〔００４０〕、特開２０１３－１８８９４２号公報の段落〔００３７〕～〔００４３〕、特開２０１３－１５１１２３号公報の段落〔００１４〕～〔００２１〕、特開２０１３－０５２

５６９号公報の段落〔００３３〕～〔００４５〕、特開２０１３－１２９５５７号公報の段落〔００６２〕～〔００７５〕、特開２０１３－２２６７５８号公報の段落〔００３７〕～〔００６４〕等を参照して採用することができる。

[0128] <第２のガスバリアー層の形成方法>

ポリシラザン化合物を含有する溶液を塗布して形成される層は、ポリシラザン化合物と添加元素化合物を含有する溶液を、第１のガスバリアー層１２１上に塗布して形成される。

ポリシラザンを含有する塗布液を塗布する方法としては、任意の適切な方法が採用され得る。具体的には例えば、スピンコート法、ロールコート法、フローコート法、インクジェット法、スプレーコート法、プリント法、ディップコート法、流延成膜法、バーコート法、グラビア印刷法等が挙げられる。

[0129] 塗布液を塗布した後は、塗膜を乾燥させることが好ましい。塗膜を乾燥することによって、塗膜中に含有される有機溶媒を除去することができる。形成方法については、従来公知である特開２０１４－１５１５７１号公報の段落〔００５８〕～〔００６４〕、特開２０１１－１８３７７３号公報の段落〔００５２〕～〔００５６〕等を参照して採用することができる。

[0130] (改質処理)

改質処理とは、ポリシラザン化合物の酸化ケイ素又は酸化窒化ケイ素への転化反応をいう。

本発明における改質処理は、ポリシラザン化合物の転化反応に基づく公知の方法を選ぶことができる。本発明においては、低温で転化反応が可能なプラズマやオゾンや紫外線を使う転化反応が好ましい。プラズマやオゾンは従来公知の方法を用いることができる。

本発明において、第１のガスバリアー層１２１上に、塗布方式のポリシラザン化合物含有液の塗膜を設け、波長２００ｎｍ以下の真空紫外線（以下、ＶＵＶともいう。）を照射して改質処理すること（改質処理工程）により形

成される第2のガスバリアー層122を設けることが好ましい。

[0131] 第2のガスバリアー層122の厚さは、1～500nmの範囲が好ましい、より好ましくは10～300nmの範囲である。第2のガスバリアー層122のうち、第2のガスバリアー層122全体が改質層であってもよいが、改質処理された改質層の厚さは、1～50nmが好ましく、1～10nmがさらに好ましい。

[0132] (真空紫外線光処理)

第2のガスバリアー層122は、ポリシラザン化合物を含む層にVUVを照射する改質処理工程で、ポリシラザンの少なくとも一部が酸窒化ケイ素へと改質されることが好ましい。

本発明における改質処理工程は、ポリシラザン層塗膜が受ける塗膜面での該VUVの照度として、 $20\text{ mW}/\text{cm}^2$ 以下となる期間と、 $20\text{ mW}/\text{cm}^2$ を超える期間とを交互に有し、前記改質処理工程の全時間を t (min)、塗膜面が受ける照度が $20\text{ mW}/\text{cm}^2$ を超える期間の回数を n (回)としたときに、 n/t を、4～100 (回/min)の範囲内とすることを特徴とする。

[0133] 塗膜面が受ける照度が $20\text{ mW}/\text{cm}^2$ を超える期間における最大照度は、 $50\text{ mW}/\text{cm}^2$ 以上であることが好ましく、 $80\text{ mW}/\text{cm}^2$ 以上であることがより好ましい。塗膜面が受ける照度が、 $20\text{ mW}/\text{cm}^2$ 以下となる期間の最低照度は、 $0\text{ mW}/\text{cm}^2$ であってもよい。

[0134] n/t が、4 (回/min)未滿となる場合は、第2のガスバリアー層122の改質表面の弾性率に対する硬度の比率が、本発明の範囲内とならず、衝撃耐性が不十分となる懸念がある。また、 n/t が、100 (回/min)を超える場合は、間欠照射処理1回あたりの照射エネルギーが少なくなり過ぎて改質効率が低下し、ガスバリアー性が劣化する懸念がある。

[0135] 改質処理工程全体で塗膜面が受けるエネルギーとしては、 $3.0\text{ J}/\text{cm}^2$ 以上であることが好ましく、 $3.5\text{ J}/\text{cm}^2$ 以上であることがより好ましく、 $4.0\text{ J}/\text{cm}^2$ であることがさらに好ましい。また、同様に、 14.0 J

／ cm^2 以下であることが好ましく、 $12.0\text{ J} / \text{cm}^2$ 以下であることがより好ましく、 $10.0\text{ J} / \text{cm}^2$ 以下であることがさらに好ましい。

改質処理工程の条件を、 n / t が4（回／min）以上、100（回／min）の範囲から選択し、かつ、エネルギーを $3.0\text{ J} / \text{cm}^2$ 以上、 $14.0\text{ J} / \text{cm}^2$ の範囲から選択して適宜組み合わせることで、第2のガスバリア層122の表面の弾性率と硬度とを、上述した本発明の範囲に調整することが可能となる。

[0136] 真空紫外光源としては、希ガスエキシマランプが好ましく用いられる。

真空紫外線は、酸素による吸収があるため紫外線照射工程での効率が低下しやすいことから、VUVの照射は、可能な限り酸素濃度の低い状態で行うことが好ましい。すなわち、VUV照射時の酸素濃度は、 $10 \sim 10000\text{ ppm}$ の範囲とすることが好ましく、より好ましくは $50 \sim 5000\text{ ppm}$ の範囲、さらに好ましく $80 \sim 4500\text{ ppm}$ の範囲、最も好ましくは $100 \sim 1000\text{ ppm}$ の範囲である。

[0137] VUV照射時に用いられる、照射雰囲気を満たすガスとしては乾燥不活性ガスとすることが好ましく、特にコストの観点から乾燥窒素ガスにすることが好ましい。酸素濃度の調整は照射庫内へ導入する酸素ガス、不活性ガスの流量を計測し、流量比を変えることで調整可能である。

[0138] VUV照射は、バッチ処理にも連続処理にも適合可能であり、使用する基材の形状によって適宜選定することができる。

[0139] シート状基材の場合には、例えば図11に示す真空紫外線照射装置を用いることができる。

真空紫外線照射装置100は、図11に示すように、装置チャンバー101と、Xeエキシマランプ102と、ランプホルダー103と、試料ステージ104と、遮光板106等を備えている。

装置チャンバー101は、図示しないガス供給口からチャンバー内部に窒素と酸素とを適量供給し、図示しないガス排出口から排気することで、チャンバー内部から実質的に水蒸気を除去し、酸素濃度を所定の濃度に維持する

ことができる。

Xeエキシマランプ102は、例えば、172nmの真空紫外線を照射可能な二重管構造を有するランプである。

ランプホルダー103は、Xeエキシマランプ102を保持するホルダーであり、外部電極を兼ねている。

試料ステージ104は、図示しない移動手段により装置チャンバー101内を水平に所定の速度で往復移動することができる。また、試料ステージ104は、図示しない加熱手段により所定の温度に維持することができる。この試料ステージ104の上面に、ポリシラザンを含む塗膜が形成された基材105が載置されて、真空紫外線照射がなされる。なお、試料ステージ104が水平移動する際、基材105の塗膜表面と、Xeエキシマランプ102の管面との最短距離が3mmとなるように、試料ステージ104の高さが調整されている。

遮光板106は、Xeエキシマランプ102のエージング中に、基材105の塗膜に真空紫外光が照射されないようにしている。

[0140] このような真空紫外線照射装置100によって、試料ステージ104が装置チャンバー101内を水平に往復移動して、基材105の塗膜面が受ける照度が、 20 mW/cm^2 以下となる期間と、 20 mW/cm^2 を超える期間とを交互に有し、かつ、改質処理工程の全時間を t (min)、塗膜面が受ける照度が 20 mW/cm^2 を超える期間の回数を n (回)としたときに、 n/t が、4~100 (回/min)の範囲内となるように、Xeエキシマランプ102による照射を行う。

[0141] ロール状基材の場合には、ポリシラザン化合物を含む塗布液を塗布及び乾燥する工程と、真空紫外線照射工程とをオンラインで構成し、ロール・to・ロール方式で、第2のガスバリアー層122を形成してもよい。この場合は、例えば、図12に示す製造装置を用いることができる。

図12において、左側が塗膜形成手段232、右側が塗膜改質手段233である。ローラー222から繰り出された基材214は、ダイコーター22

9によってポリシラザンを含む塗布液が塗布され、塗膜が形成される。ダイコーター229は、押出し方式の塗布方法により塗膜を形成する装置であり、供給された塗布液が押し出されてスリット状の吐出口から吐出し、ある程度の幅の樹脂基材上に均一な厚さで塗膜を形成できるものである。

次いで、基材214及び塗膜215はローラー223、224により搬送され、乾燥機230内で塗膜を乾燥させる。

続いて、塗膜改質手段233において、真空紫外光ランプ（エキシマランプ）L1～L30により、基材214及び塗膜215を搬送しながら真空紫外光を照射する。

この際、ランプの設置間隔と、搬送速度とを調整することで、本発明のガスバリアー性フィルムの製造方法とすることができる。

塗膜改質手段233の筐体231に窒素を導入するほか、それぞれのエキシマランプホルダー部には窒素又は空気が供給される（不図示）。搬送されている基材214及び塗膜215のエキシマランプL1～L30とは反対側には、温度制御装置T1～T32を備えたサポートローラーが設置されている。

温度制御装置T1によって、塗膜面の温度が調節されるようになっており、真空紫外光が照射された基材214及び塗膜215は、ローラー226～228により巻き取られる。

なお、図12では、エキシマランプは30本設置されているが、塗膜の厚さや種類等に応じて、適宜必要な本数を選択することができる。

[0142] これらの改質処理においては、例えば、特開2012-086394号公報の段落[0055]～[0091]、特開2012-006154号公報の段落[0049]～[0085]、特開2011-251460号公報の段落[0046]～[0074]等に記載の内容を参照することができる。

上記第2のガスバリアー層122を2層以上積層してもよい。

上述したプラズマCVD法で形成した第1のガスバリアー層121上に、上記第2のガスバリアー層122を形成することにより、プラズマCVD法

で形成された第1のガスバリアー層121に残存する微小な欠陥を、上部からポリシラザンのガスバリアー成分で埋めることができ、さらなるガスバリアー性と屈曲性を向上できる。

[0143] [保護フィルム]

第1保護フィルム20は、第1保護基材21と、第1保護基材21をガスバリアー性フィルム10の第2のガスバリアー層122上に貼合するための第1粘着剤層22とを備える。また、第2保護フィルム25は、第2保護基材26と、第2保護基材26をガスバリアー性フィルム10の基材11上に貼合するための第2粘着剤層27とを備える。

[0144] 第1保護フィルム20及び第2保護フィルム25を構成する保護フィルムは、第1粘着剤層22及び第2粘着剤層27を構成する粘着剤層により、第1保護基材21及び第2保護基材26を構成する保護基材が、ガスバリアー性フィルム10からの剥離が可能であれば、保護基材及び粘着剤層に用いられる材料は特に限定されない。

[0145] また、保護フィルムとしては、自己粘着性の共押出延伸多層フィルムを用いることもできる。このような自己粘着性の共押出延伸多層フィルムとしては、例えば、フタムラ化学社製の自己粘着性OPPフィルムFSA-010M、FSA-020M、FSA-050M、FSA-100M、FSA-150M、FSA-300M、FSA-010B等を用いることができる。

[0146] [保護基材]

保護基材としては、上述のガスバリアー性フィルム10の基材11と同じ樹脂フィルムを使用することができる。耐熱性や、光学的な特性から、保護基材としては、ポリプロピレン（PP）、ポリエチレンテレフタレート（PET）、ポリエチレンナフタレート（PEN）を用いることが好ましい。

[0147] 保護基材は、樹脂フィルムが単独、又は、複数用いられていてもよく、複数の層から形成されていてもよい。保護基材は、枚葉形状及びロール形状に限定されないが、生産性の観点からロール・to・ロール方式でも対応できるロール形状が好ましい。

[0148] 保護基材の厚さは、特に制限されないが、 $5 \sim 500 \mu\text{m}$ 程度が好ましく、 $25 \sim 150 \mu\text{m}$ がより好ましい。保護基材の厚さが $5 \mu\text{m}$ 以上であれば、取り扱い易い十分な厚さとなる。また、保護基材の厚さが $500 \mu\text{m}$ 以下であれば、十分な柔軟性を有し、搬送性やロールへの密着性が十分に得られる。

[0149] [粘着剤層]

粘着剤層は、粘着剤を含んで構成される。粘着剤層に用いられる粘着剤は、保護フィルムに要求される粘着力を得ることができれば特に限定されず、従来公知の材料を用いることができる。粘着剤層に使用する粘着剤としては、感圧粘着剤を用いることが好ましい。

感圧粘着剤は、凝集力と弾性を有し、長時間にわたり安定した粘着性を維持できる。また、粘着剤層を形成する際に、熱や有機溶媒等の要件を必要とせず、圧力を加えるだけで第1保護フィルム20及び第2保護フィルム25をガスバリアー性フィルム10に貼合することができる。

[0150] 粘着剤層を形成するための粘着剤としては、透明性に優れる材料が好ましい。粘着剤層を形成するための粘着剤としては、例えば、エポキシ系樹脂、アクリル系樹脂、ゴム系樹脂、ウレタン系樹脂、ビニルエーテル系樹脂、及び、シリコーン系樹脂等を含む粘着剤を挙げることができる。粘着剤の形態としては、例えば、溶剤型、エマルジョン型及びホットメルト型等を用いることができる。

[0151] 粘着剤層を形成するための粘着剤としては、アクリル系粘着剤が、耐久性、透明性及び粘着特性の調整の容易さなどの面から好ましい。

アクリル系粘着剤は、アクリル酸アルキルエステルを主成分とし、これに極性単量体成分を共重合したアクリル系ポリマーを用いたものである。上記アクリル酸アルキルエステルとはアクリル酸又はメタクリル酸のアルキルエステルであって、特に限定されるものではないが、例えば、アクリル酸エチル、アクリル酸イソプロピル、アクリル酸n-ブチル、アクリル酸イソブチル、(メタ)アクリル酸ペンチル、(メタ)アクリル酸2-エチルヘキシル

、（メタ）アクリル酸イソオクチル、（メタ）アクリル酸イソノニル、（メタ）アクリル酸デシル、（メタ）アクリル酸ラウリル等が挙げられる。具体的には、東洋インキ社製B P S 5 9 7 8を使用できる。

[0152] アクリル系粘着剤の硬化剤としては、例えば、イソシアネート系、エポキシ系、アリジリン系硬化剤が利用できる。イソシアネート系硬化剤としては、長期保存後も安定した粘着力を得るため、及び、より硬い粘着剤層を形成するために、トノレイレンジイソシアネート（TDI）等の芳香族系のタイプを用いることが好ましい。具体的には、東洋インキ社製B X X 5 1 3 4を使用することができる。

[0153] 硬化剤の添加量は、粘着剤に対して3～9質量%の範囲内であることが好ましく、5～7質量%の範囲内であることがより好ましい。このような範囲であれば、粘着剤成分を十分に硬化させることができ、十分な接着力も確保することができるとともに、保護フィルムをガスバリアー性フィルム10から剥離した後に、ガスバリアー性フィルム10側に粘着剤層が残存しにくい。

[0154] 粘着剤層を構成する粘着剤の重量平均分子量は、40万～140万の範囲内であることが好ましい。重量平均分子量がこの範囲内の値であれば、粘着力が過度になることが少なく、必要な範囲で粘着力を得ることができる。さらに、上記の重量平均分子量の範囲であれば、剥離後のガスバリアー性フィルム10側への粘着剤層の残存を防止することができる。

さらに、上記範囲の重量平均分子量であれば、プラズマCVD法等の熱やエネルギーがかかる方法を用いてガスバリアー層12を形成する際に、粘着剤の転写や剥離が発生しにくくなり、保護フィルムの剥離を抑制することができる。

[0155] また、粘着剤に含まれる上記樹脂類の他に、粘着剤層の物性向上の観点から、各種添加剤を用いることができる。例えば、ロジン等の天然樹脂、変性ロジン、ロジン及び変性ロジンの誘導体、ポリテルペン系樹脂、テルペン変性体、脂肪族系炭化水素樹脂、シクロペンタジエン系樹脂、芳香族系石油樹

脂、フェノール系樹脂、アルキルフェノールアセチレン系樹脂、クマロンインデン系樹脂、ビニルトルエン- α -メチルスチレン共重合体をはじめとする粘着付与剤、老化防止剤、安定剤、及び軟化剤等を必要に応じて用いることができる。これらは必要に応じて2種以上用いることもできる。また、耐光性を上げるために、粘着剤にベンゾフェノン系やベンゾトリアゾール系等の有機系紫外線吸収剤を添加することもできる。

[0156] 粘着剤層の厚さは、保護フィルムの取扱い易さから10～50 μm の範囲内であることが好ましい。このような範囲であれば、保護フィルムとガスバリアー性フィルム10とに十分な密着力を得ることができる。さらに、保護フィルムを剥離する際にも、ガスバリアー性フィルム10に対して過度な力をかける必要がなく、ガスバリアー層12の損傷を抑制することができる。

[0157] 粘着剤層を保護基材の表面に形成（塗工）する方法は特に限定されない。例えば、スクリーン法、グラビア法、メッシュ法、バー塗工法等を用いて、上記粘着剤を保護基材上に塗布し、乾燥又は硬化することにより、粘着剤層を形成することができる。

[0158] [ガスバリアー性フィルムの製造方法]

本発明のガスバリアー性フィルムの製造方法は、基材上に、第1のガスバリアー層を形成する工程と、前記第1のガスバリアー層上に、第2のガスバリアー層を形成する工程と、を有し、前記第2のガスバリアー層を形成する工程が、前記第1のガスバリアー層上にポリシラザンを含む塗布液を塗布し、乾燥する塗膜形成工程と、形成した塗膜に対して真空紫外線を照射する改質処理工程と、を有し、前記改質処理工程が、塗膜面が受ける照度として、 $20\text{ mW}/\text{cm}^2$ 以下となる期間と、 $20\text{ mW}/\text{cm}^2$ を超える期間とを交互に有し、前記改質処理工程の全時間を t (min)、塗膜面が受ける照度が $20\text{ mW}/\text{cm}^2$ を超える期間の回数を n (回)としたときに、 n/t を、4～100 (回/min)の範囲内とすることを特徴とする。

このような製造方法により、弾性率及び硬度が上記(A)及び(B)を満たすガスバリアー性フィルムを製造することができる。

[0159] 以下、ガスバリアー性フィルム 10 の製造方法とともに、ガスバリアー性フィルム積層体の製造方法について具体的に説明する。なお、製造されるガスバリアー性フィルム積層体の一例として、上述の図 1 に示す構成のガスバリアー性フィルム積層体の製造方法について説明する。

[0160] ガスバリアー性フィルム積層体の製造方法は、基材 11 の第 2 面側に剥離可能な第 2 保護フィルム 25 を貼合する工程と、基材 11 の第 1 面に第 1 のガスバリアー層 121 及び第 2 のガスバリアー層 122 を形成する工程と、第 2 のガスバリアー層 122 の第 1 面側に第 1 保護フィルム 20 を貼合する工程とを有する。すなわち、ガスバリアー性フィルム積層体は、基材 11 に第 2 保護フィルム 25 を貼合した基材積層体を形成した後に、基材積層体の基材 11 の表面側に第 1 及び第 2 のガスバリアー層 121, 122 を形成し、さらに、第 2 のガスバリアー層 122 上に第 1 保護フィルム 20 を貼合することで作製できる。

[0161] <基材準備>

まず、ガスバリアー性フィルム 10 を作製するための基材 11 を準備する。基材 11 は、ロール・to・ロール方式の製造方法で第 1 及び第 2 のガスバリアー層 121, 122 を作製することが可能な、樹脂フィルムを作製する。又は、ロール・to・ロール方式の製造方法で第 1 及び第 2 のガスバリアー層 121, 122 を作製することが可能な、市販の樹脂フィルムを基材 11 として準備する。樹脂フィルムとしては、上述の各種樹脂フィルムを用いることができる。また、樹脂フィルムを作製には、従来公知の樹脂フィルムの作製方法を適用することができる。

[0162] <保護フィルムの作製>

第 1 保護フィルム 20 及び第 2 保護フィルム 25 は、上記基材 11 と同様の方法で第 1 保護基材 21 及び第 2 保護基材 26 となる樹脂フィルムを準備した後、この樹脂フィルムの一方向の面に第 1 粘着剤層 22 及び第 2 粘着剤層 27 を形成して作製することができる。また、保護基材と粘着剤層とが一体化した第 1 保護フィルム 20 及び第 2 保護フィルム 25 を作製してもよい。

又は、市販の粘着剤層付きの樹脂フィルムを第1保護フィルム20及び第2保護フィルム25として準備してもよい。第1保護フィルム20及び第2保護フィルム25の作製には、従来公知の製造方法を適用することができる。

[0163] また、第1保護基材21及び第2保護基材26を準備する工程において、第1保護基材21及び第2保護基材26の表面に、クリアハードコート層やその他の機能を有する層を形成してもよい。これらの層を形成する場合においては、これらの層も第1保護基材21及び第2保護基材26の一部の構成として、第1保護基材21及び第2保護基材26に含めてもよい。

[0164] <粘着剤層の作製>

第1粘着剤層22及び第2粘着剤層27の作製では、まず、第1粘着剤層22及び第2粘着剤層27を形成するための粘着剤を含む粘着性組成物を調製する。

粘着性組成物は、例えば、粘着剤となる上述の各種樹脂に、必要に応じて硬化剤や溶剤、添加剤等を混合することで調製することができる。粘着性組成物の調製には、従来公知の方法を適用することができる。

[0165] 次に、調製した粘着性組成物を、第1保護基材21及び第2保護基材26の一方の面（表面）側に塗工する。粘着性組成物の塗工は、硬化後の第1粘着剤層22及び第2粘着剤層27の厚さが第1保護フィルム20及び第2保護フィルム25における厚さの規定を満たすように形成する。粘着性組成物の塗工方法は特に限定されず、従来公知の方法を適用することができる。

[0166] 次に、形成した塗膜に対し、乾燥、加熱又は活性エネルギー線の照射等を行うことにより、粘着性組成物を硬化して第1粘着剤層22及び第2粘着剤層27を形成する。粘着性組成物を硬化するための各種手法、及び、各条件は、使用する粘着剤や溶媒、添加剤等に応じて任意に設定することができる。

また、第1保護フィルム20及び第2保護フィルム25をガスバリアー性フィルム10に貼合することができ、かつ、ガスバリアー性フィルム10から第1保護フィルム20及び第2保護フィルム25を剥離可能なように形成

することができれば、第１粘着剤層２２及び第２粘着剤層２７の形成方法は特に限定されない。

[0167] ＜第２保護フィルムの貼合＞

次に、基材１１に、第２保護フィルム２５を貼合する。第２保護フィルム２５の貼合では、基材１１の第２面（裏面）に対して、第２保護フィルム２５の第２粘着剤層２７を貼合して、基材積層体を作製する。基材１１への第２保護フィルム２５の貼合方法は特に限定されず、従来公知の方法と適用することができる。

[0168] ＜第１及び第２のガスバリアー層の形成＞

次に、基材１１の表面側に第１のガスバリアー層１２１及び第１のガスバリアー層１２１の表面側に第２のガスバリアー層１２２を形成する。形成する第１のガスバリアー層１２１及び第２のガスバリアー層の種類及び製法は、上述の各種第１及び第２のガスバリアー層１２１，１２２から任意の構成を選択すればよい。

[0169] また、第１のガスバリアー層１２１の形成では、気相成膜法を用いることが好ましく、基材１１に第２保護フィルム２５が貼合された基材積層体をローラーから巻き出して、成膜ローラー上で第１のガスバリアー層１２１を形成するロール・ｔｏ・ロール方式の製造装置、製造方法を用いることが好ましい。ロール・ｔｏ・ロール方式の製造装置を用いた第１のガスバリアー層１２１の成膜方法としては、例えば、上述の図１０に示す構成のロール・ｔｏ・ロール方式を用いたプラズマＣＶＤ成膜装置を用いることが好ましい。

[0170] また、第２のガスバリアー層１２２の形成では、第１のガスバリアー層１２１上に、ポリシラザン化合物を含有する塗布液を公知の湿式塗布法により塗布して、乾燥した後、真空紫外線照射を行い、改質処理する。紫外線照射工程は、図１１に示す装置を用いることができる。また、塗布液を塗布及び乾燥する工程と、真空紫外線照射工程とをオンラインで構成し、ロール・ｔｏ・ロール方式を用いた第２のガスバリアー層１２２の成膜方法として、例えば、上述の図１２に示す製造装置を用いてもよい。

[0171] <第1保護フィルムの貼合>

次に、第2のガスバリアー層122に、第1保護フィルム20を貼合する。第1保護フィルム20の貼合では、第2のガスバリアー層122の第1面（表面）に対して、第1保護フィルム20の第1粘着剤層22を貼合する。第2のガスバリアー層122への第1保護フィルム20の貼合方法は特に限定されず、従来公知の方法と適用することができる。

[0172] 以上の工程により、ガスバリアー性フィルム10と第1保護フィルム20及び第2保護フィルム25とからなるガスバリアー性フィルム積層体を作製することができる。

なお、基材11への第2保護フィルム25の貼合と、第1及び第2のガスバリアー層121、122の成膜とは、基材11に第2保護フィルム25を貼合し、巻き取り軸で基材11と第2保護フィルム25との基材積層体を巻き取った後、別工程で基材11と第2保護フィルム25とからなる基材積層体を巻き出して、基材11上に第1及び第2のガスバリアー層121、122の形成を行うオフライン方式であってもよい。また、基材11への第2保護フィルム25の貼合と、第1及び第2のガスバリアー層121、122の成膜とは、第2保護フィルム25の貼合と連続して第1及び第2のガスバリアー層121、122の形成を行うオンライン方式で行うことが好ましい。

実施例

[0173] 以下、実施例を挙げて本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。なお、実施例において「部」又は「%」の表示が用いられるが、特に断りが無い限り「質量部」又は「質量%」を表す。

[0174] [基材の作製]

下記の方法で支持体の両面にハードコート層が形成された基材〔1〕を作製した。

[0175] (支持体)

帝人デュポンフィルム社製、両面に易接着層を有する、厚さ50 μ mのPETフィルム、KFL12W#50を準備した。

[0176] (ハードコート塗布液〔HC1〕の作製)

下記の材料を混合した、ハードコート塗布液〔HC1〕を調製した。

重合性バインダー：サトマー社製SR368	12.0質量部
重合性バインダー：荒川化学社製ビームセット575	22.0質量部
重合開始剤：BASF社製イルガキュア651	1.0質量部
溶媒：プロピレングリコールモノメチルエーテル	65.0質量部

[0177] (基材〔1〕の作製)

ロール・to・ロール方式の塗布装置を用い、ハードコート塗布液〔HC1〕を支持体（PETフィルム）の片面に乾燥層厚が4 μ mとなるように塗布し、乾燥させた後、紫外線を500mJ/cm²の条件で照射して硬化させて、巻き取った。次に、支持体（PETフィルム）の反対面に、上記と同様の方法で厚さ4 μ mのハードコート層を形成し、さらに、厚さ50 μ mのPETフィルムに微粘着層を設けた保護フィルムを、反対面側のハードコート層上にインラインで貼合した後、巻き取り、基材〔1〕を作製した。

[0178] [第1のガスバリアー層の成膜]

(第1のガスバリアー層の成膜条件)

第1のガスバリアー層は、上述の図10に示すロール・to・ロール方式を用いたローラー間放電プラズマCVD装置において、二つの成膜部（第1成膜部、第2成膜部）が連続で配置された装置（特開2015-131473号公報の図2参照）を用いて作製した。

第1成膜部及び第2成膜部における成膜条件を、下記表1に示すC1～C5の条件のいずれかに設定した。そして、各成膜部において、C1～C5の条件のいずれかの条件を適用することにより、第1のガスバリアー層を作製した。また、C1～C5に共通の条件として、成膜有効幅1000mm換算とし、電源周波数を80kHz、成膜ロールの温度を10℃とした。

なお、第1のガスバリアー層の成膜では、二つの成膜部（第1成膜部、第2成膜部）を有する装置を用いることにより、基材を成膜装置に1回通すごとに、2層の第1のガスバリアー層が成膜される。

第1のガスバリアー層の作製において、最初の成膜は、第1成膜部から第2成膜部に向けて基材を搬送し（順方向）、次の成膜は、第2成膜部から第1成膜部に向けて基材を搬送した（逆方向）。その後、この順方向と逆方向を交互に繰り返して成膜を行った。

[0179] [表1]

表I

成膜条件 No.	搬送速度 [m/min]	成膜部の成膜条件			
		原料ガスの供給量 [sccm]	酸素ガスの供給量 [sccm]	真空度 [Pa]	印加電力 [kW]
[C1]	15.0	140	280	1.3	5.0
[C2]	15.0	140	1400	1.3	5.0
[C3]	20.0	140	280	1.3	5.0
[C4]	20.0	140	1400	1.3	5.0
[C5]	20.0	90	900	1.3	7.5

[0180] （第1のガスバリアー層〔A1〕～〔A6〕の成膜）

上記基材〔1〕と、上記成膜条件C1～C5及び成膜回数を、下記表IIに示す組み合わせで選択し、第1のガスバリアー層〔A1〕～〔A3〕を成膜した基材を作製した。

なお、表IIにおいて、成膜1回目が、第1成膜部による成膜に相当し、成膜2回目が、第2成膜部による成膜に相当する。成膜3回目は逆方向となるため、第2成膜部による成膜に相当し、成膜4回目は第1成膜部による成膜に相当する。以降の成膜は、これの繰り返しとなる。

また、第1のガスバリアー層〔A4〕～〔A6〕を成膜した基材では、第1のガスバリアー層として、ロール・to・ロール方式のスパッタ成膜装置を用いて、常法により、 SiO_2 を作製した。ターゲットとしては、多結晶Siターゲットを用い、酸素を導入して、組成が SiO_2 となるように調整した。また、スパッタレートと搬送速度を調整することで、層厚を調整した。

また、第1のガスバリアー層〔A1〕～〔A6〕の組成分布の特徴を下記表IIに示した。なお、第1のガスバリアー層の組成分布及び層厚の測定方法は、以下のとおりである。

[0181] (XPS分析による厚さ方向の組成分布測定)

作製したガスバリアー性フィルムの第1のガスバリアー層の厚さ方向の組成分布を、下記の光電子分光法(XPS)分析を用いて測定した。

[0182] (XPS分析条件)

- ・装置：アルバック・ファイ製 QUANTERA SXM
- ・X線源：単色化Al-K α
- ・測定領域：Si_{2p}、C_{1s}、O_{1s}、N_{1s}
- ・スパッタイオン：Ar (2keV)
- ・デプスプロファイル：一定時間スパッタ後、測定を繰り返す。1回の測定は、SiO₂換算で、約2.8nmの厚さ分となるようにスパッタ時間を調整する
- ・定量：バックグラウンドをShirley法で求め、得られたピーク面積から相対感度係数法を用いて定量した。データ処理は、アルバック・ファイ社製のMultiPakを用いる。

[0183] なお、XPS分析は厚さ方向に2.8nm間隔で測定した。また、第1のガスバリアー層を構成するSiO_xC_yの組成の判定において、第1のガスバリアー層の表層の測定点は、表面吸着物の影響があることから除外した。また、第1のガスバリアー層において、上述のABCD及びABEFの範囲内の組成となる厚さについては、連続成膜していることから表層直下の組成と表層から2点目の測定点の組成とが近いと判断し、表層から2点目の測定点の組成が表面位置まで連続して形成されているものとして厚さを計測した。

[0184] また、第1のガスバリアー層〔A1〕のケイ素、炭素及び酸素の分布曲線を図2に示し、第1のガスバリアー層〔A1〕のC/Si比、O/Si比の分布曲線を示すグラフを図3に示し、第1のガスバリアー層〔A1〕を構成するSiO_xC_yの組成を表す直交座標を図6に示した。

また、第1のガスバリアー層〔A2〕のケイ素、炭素及び酸素の分布曲線を図4に示し、第1のガスバリアー層〔A2〕のC/Si比、O/Si比の分布曲線を示すグラフを図5に示し、第1のガスバリアー層〔A2〕を構成

する SiO_xC_y の組成を表す直交座標を図 8 に示した。

[0185] (第 1 のガスバリアー層の層厚)

作製したガスバリアー性フィルムにおいて、以下の集束イオンビーム (FIB) 加工装置を用いて薄片を作製した後、切片の断面を透過型電子顕微鏡 (Transmission Electron Microscope; TEM) で観察し、第 1 のガスバリアー層の厚さを計測した。

(FIB 加工)

- ・装置: SII 製 SEM2050
- ・加工イオン: (Ga 30 kV)
- ・試料厚さ: 100~200 nm

(TEM 観察)

- ・装置: 日本電子製 JEM2000FX (加速電圧: 200 kV)

[0186]

[表2]

表 II	第 1 のガスバリアー層 成膜条件										第 1 のガスバリアー層						
	成膜 1 回目	成膜 2 回目	成膜 3 回目	成膜 4 回目	成膜 5 回目	成膜 6 回目	成膜 7 回目	成膜 8 回目	層厚 [nm]	Si, O, C を含む	y < 0. 20 組成領域 の厚さ [nm]	y > 1. 40 組成領域 の厚さ [nm]	炭素分布 曲線の 極大値数	層厚/炭素 極大値数	A B C D 組成領域		
															厚さ [nm]	C/Si が 0. 95 以上 C/Si が 0. 70 以下 である割合	
[A1]	[C1]	[C1]	[C1]	[C2]	[C2]	[C2]	—	—	52	○	0	0	6	8. 7	52	90% 以上	
[A2]	[C3]	[C4]	[C3]	[C4]	[C3]	[C4]	—	—	102	○	0	0	12	8. 5	102	90% 以上	
[A3]	[C5]	[C5]	[C1]	[C1]	[C1]	[C2]	[C2]	[C2]	57	○	0	0	6	9. 5	57	90% 以上	
[A4]	スパッタにより SiO ₂ を成膜										100	×	100	0	—	—	—
[A5]	スパッタにより SiO ₂ を成膜										50	×	50	0	—	—	—
[A6]	スパッタにより SiO ₂ を成膜										300	×	300	0	—	—	—

[0187] [第2のガスバリアー層]

(ポリシラザン含有液及び塗布条件)

(a) 塗布液〔P1〕

パーヒドロポリシラザンを20質量%含むジブチルエーテル溶液（メルク社製、NN120-20）と、アミン触媒（N，N，N'，N'-テトラメチルー1，6-ジアミノヘキサン（TMDAH））を含むパーヒドロポリシラザン20質量%のジブチルエーテル溶液（メルク社製、NAX120-20）とを、4：1（質量比）の割合で混合し、さらに乾燥層厚調整のためジブチルエーテルで希釈し、固形分濃度を10質量%に調整して塗布液〔P1〕を得た。

[0188] (b) 塗布液〔P2〕

パーヒドロポリシラザンを20質量%含むキシレン溶液（メルク社製、NN120-20）を、乾燥層厚調整のためキシレンで希釈し、固形分濃度を10質量%に調整して塗布液〔P2〕を得た。

[0189] (c) 塗布方法

上記第1のガスバリアー層〔A1〕～〔A6〕が形成された基材を120mm角に切り出した。スピンコーターを用い、切り出した基材の第1のガスバリアー層上に、上記ポリシラザン含有液を塗布した。この際、所定の乾燥層厚が得られるように、適宜コーティング条件を調整した。層厚は、下記表IIに示した。次に、ホットプレートを用いて、80℃で2分間乾燥した。

[0190] (d) 改質方法

次いで、乾燥した塗膜に対して、図11に示す波長172nmのXeエキシマランプを有する真空紫外線照射装置（エキシマ照射装置ともいう。）を用い、真空紫外線照射処理を施した。処理条件は下記表IIIに示した。この際、乾燥窒素を導入することで、酸素濃度を0.1%に調整した。

[0191] (エキシマ照射装置)

図11に示す装置を用い、試料ステージ104の長さS1は140mm、試料ステージ104は一定速度で往復し、ストロークS2は220mmとした。また、試料ステージ104が装置の端まで移動してからの往復の切り替えに1秒要する。Xeエキシマランプ102と、被処理面との間隙は調整可

能である。さらに、Xeエキシマランプ102が配置される照射部の長さS3は80mmとした。

[0192] (a) エキシマ照射装置：設定1

被処理面とXeエキシマランプ管面とのギャップ設定：6mm

被処理面が受けるエネルギーは、搬送速度が10mm/minの場合、387mJ/cm²

図13に示す照度分布を有する。

この照度分布下で試料ステージを往復移動させることで、照度20mW/cm²以下となる期間と、20mW/cm²を超える期間とを交互に有する処理条件が得られる。

[0193] (b) エキシマ照射装置：設定2

被処理面とXeエキシマランプ管面とのギャップ設定：10mm

被処理面が受けるエネルギーは、搬送速度が10mm/minの場合、355mJ/cm²

図14に示す照度分布を有する。

上記と同様に、この照度分布下で試料ステージを往復移動させることで、照度20mW/cm²以下となる期間と、20mW/cm²を超える期間とを交互に有する処理条件が得られる。

[0194] [第2のガスバリアー層の成膜及びガスバリアー性フィルムの作製]

下記表IIIに示す第1のガスバリアー層と、第2のガスバリアー層の成膜条件との組合せで、ガスバリアー性フィルム〔1〕～〔19〕を作製した。

なお、表IIIにおいて、照射エネルギーは、図13又は図14に示す照度分布と試料ステージの搬送速度（照射時間）から算出することができる。すなわち、「照射領域を試料ステージが移動する時間（sec）×照度分布を考慮した照度（W/cm²）×パス回数＝照射エネルギー（J/cm²）」

また、表IIIにおいて、「パス回数」とは、片道で1回と数えた値である。

[0195]

[表3]

ガス バリアー性 フィルム		第1の ガス バリアー層	第2のガスバリアー層 成膜条件							第2のガスバリアー層				備考
			塗布液	層厚 [nm]	エキシマ 照射装置	搬送速度 [mm/sec]	パス数 [回]	照射エネルギー [J/cm ²]	n/t [回/min]	弾性率 [GPa]	硬度 [GPa]	式[B] 右辺の値	硬度が 式[B]を 満たす	
[1]		[A1]	[P1]	250	設定1	50	50	3.9	11.2	8.2	3.4	3.58	○	本発明
[2]		[A1]	[P1]	250	設定1	50	80	6.2	11.1	10.3	3.6	3.95	○	本発明
[3]		[A1]	[P1]	250	設定1	50	110	8.5	11.1	15.1	4.5	4.82	○	本発明
[4]		[A1]	[P1]	250	設定1	10	16	6.2	2.6	16.6	5.3	5.09	×	比較例
[5]		[A1]	[P1]	250	設定1	10	10	3.9	2.6	9.7	4.0	3.85	×	比較例
[6]		[A1]	[P1]	250	設定1	10	7	2.7	2.6	7.6	2.9	3.47	○	比較例
[7]		[A2]	[P1]	200	設定1	50	80	6.2	11.1	10.6	3.9	4.01	○	本発明
[8]		[A2]	[P1]	200	設定1	80	128	6.2	16.0	10.5	3.5	3.99	○	本発明
[9]		[A2]	[P1]	200	設定1	120	192	6.2	21.2	10.3	3.3	3.95	○	本発明
[10]		[A2]	[P1]	200	設定1	150	240	6.2	24.4	10.1	3.1	3.92	○	本発明
[11]		[A3]	[P1]	200	設定1	80	186	9.0	16.0	15.8	4.6	4.94	○	本発明
[12]		[A3]	[P1]	200	設定2	80	186	8.3	16.0	14.5	4.4	4.71	○	本発明
[13]		[A3]	[P2]	300	設定1	50	80	6.2	11.1	10.2	3.4	3.94	○	本発明
[14]		[A3]	[P1]	250	設定1	20	50	9.7	5.0	16.6	4.9	5.09	○	本発明
[15]		[A3]	[P1]	250	設定1	20	60	11.6	5.0	17.4	5.3	5.23	×	比較例
[16]		[A4]	[P1]	250	設定1	50	80	6.2	11.1	10.4	3.7	3.97	○	本発明
[17]		[A5]	[P1]	200	設定2	50	110	7.8	11.1	13.9	4.4	4.60	○	本発明
[18]		[A5]	なし	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	比較例
[19]		[A6]	なし	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	比較例

[0196] [評価]

作製したガスバリアー性フィルムに対して、下記の評価を行った。なお、

下記の水蒸気透過度評価2及び100マスキロスカット接着性評価については、ガスバリアー性フィルム〔1〕～〔19〕のうち一部についてのみ行った。

[0197] (第2のガスバリアー層のナノインデンテーション法による弾性率及び硬度測定)

弾性率と硬度をエスアイアイ・ナノテクノロジー社製、走査プローブ顕微鏡SP13800N走査型プローブ顕微鏡とHysitron社製Triboscopeを用いて測定した。圧子としては、cubecorner tip (90°)を用いた。

測定にあたっては、まず、前記した圧子を試料表面に直角に当て、徐々に荷重を印加し、最大荷重到達後に荷重を0にまで徐々に戻した。このときの最大荷重Pを圧子接触部の投影面積Aで除した値 P/A をナノインデンテーション硬度(H)として算出した。ナノインデンテーション弾性率(E_r)は、除荷曲線の傾きSとしたとき、下記式を用いて算出した。

$$(式) E_r = (S \times \sqrt{\pi}) / (2 \sqrt{A})$$

π は円周率を示す。

なお、標準試料として、附属の溶融石英を押し込んだ結果得られる硬さが $9.5 \pm 1.5 \text{ GPa}$ となるよう、事前に測定装置を校正して測定した。

測定試料は、スライドガラス上に東亜合成株式会社製接着剤アロンアルファ(登録商標)を1滴滴下した後、約1cm角に切った試料を載せ、24時間放置して硬化させた。最大荷重Pを $50 \mu\text{N}$ に設定して測定を行った。負荷及び除荷とも5秒で行った。

[0198] (断裁クラック評価)

WO2015/152395A1に記載の装置を用い、第1の刃部として表1に記載のピクナル刃を用いて、第2のガスバリアー層側から断裁した。断裁エッジ部を光学顕微鏡で観察し、断裁エッジから生じたクラックが内側に入り込んだ幅を、下記ランクにしたがって評価した。

5 : 0.05mm未満

4 : 0.05 mm 以上 0.10 mm 未満

3 : 0.10 mm 以上 0.15 mm 未満

2 : 0.15 mm 以上 0.20 mm 未満

1 : 0.20 以上

[0199] (水蒸気透過度評価1)

作製したガスバリアー性フィルムにおいて、MOC ON社製の水蒸気透過率測定装置AQUATRANを用い、38℃、100%RHの条件で測定した。各試料はそれぞれ下記a、b、cの3条件の処理を行った後に測定した。

a : 20℃、50%RHの環境で保管した基準試料。

b : 60℃、90%RHの環境に48時間保存し、その他の期間は20℃、50%RHの環境で保管した試料。

c : 20℃、50%RHの環境で保管した試料に、下記の衝撃付与試験を行った試料。

10mm厚のガラス板を水平に設置し、その上に、第2のガスバリアー層側を上にして、試料を設置した。試料の水蒸気透過度測定領域内の任意の位置に、2mmφのスチールボールを10cmの高さから落とすことにより、点状の衝撃を付与した。この際、スチールボールが最初に第2のガスバリアー層表面に接触して反撥した直後にスチールボールを捕捉した。この操作を、スチールボールの落下位置が重ならないようにしながら、10回繰り返した。

[0200] (水蒸気透過度評価2)

作製したガスバリアー性フィルムにおいて、下記(i)～(iv)に示すように、伸長処理を行っていない試料、1%の伸長処理を行った試料、2%の伸長処理を行った試料、3%の伸長処理を行った試料について、下記のCa法を用いて、85℃、85%RHの条件で評価した。水蒸気透過度は、Ca蒸着部の初期透過濃度に対する、Ca腐食に伴う透過濃度変化から算出した。算出方法は、特開2005-283561号公報に記載の方法に基づいて

行った。なお、Ca蒸着部の濃度測定は、85℃、85%RHの条件で、時間として、2時間、5時間、10時間、以降10時間ごとに、100時間まで行った。2時間の時点でCaが完全に腐食していた場合は、水蒸気透過度が1 (g / (m² · 24 hr)) より大きいとした。

- (i) 20℃、50%RHの環境で保管した基準試料。
- (ii) 基準試料に対して、1%の下記伸長処理を行った試料。
- (iii) 基準試料に対して、2%の下記伸長処理を行った試料。
- (iv) 基準試料に対して、3%の下記伸長処理を行った試料。

[0201] ・伸長処理

テンシロン (A&D社製、RTC TENSILON RTC-1250A) を用いて、50mm×100mmの試料の長手上下10mmずつをチャッキング部分とし、長手80mmに対して、80.8mm (1%伸長)、81.6mm (2%伸長)、82.4mm (3%伸長) の3条件で伸長処理を行った。伸長速度は定速 (0.5mm/min) とし、1分間保持後、除荷して80mmに戻して、テンシロンから試料を取り外した。

[0202] ・Ca法

ガラス基板上の20mm×20mmの面積に、日本電子 (株) 製真空蒸着装置JEE-400を用いてカルシウム (Ca: 腐食性金属) を蒸着し、厚さ80nmのCa層を作製した。次に、接着剤 (スリーボンド製1655) を用いて、Ca層を形成したガラス基板上にガスバリアー性フィルムを貼合して封止し、Ca法評価試料を作製した。なお、接着剤を貼合したガスバリアーフィルムは接着剤の水分及びガスバリアーフィルム表面の吸着水を除去するため1昼夜グローブボックス (GB) 内に放置した。

[0203] (100マスキロスカット法による接着性評価)

作製したガスバリアー性フィルムにおいて、下記の3種類の試料を用意し、次いで、各試料について、JIS K 5400に準じた100マスのクロスカット試験を行った。試験後の各試料について光学顕微鏡で観察し、100マスのうち、実質的に剥離や欠けの生じていないマス数を計測し、下記

のランクを適用して接着性を評価した。なお、実質的に剥離や欠けの生じていないマスとは、各マスにおいて、 $2/3$ 以上の面積比率で塗膜が残存している場合をいう。

(i) 20℃、50%RHの環境で保管した基準試料。

(ii) 85℃、85%RHの環境に100時間保存し、その他の期間は20℃、50%RHの環境で保管した試料。

(iii) 85℃、85%RHの環境に200時間保存し、その他の期間は20℃、50%RHの環境で保管した試料。

・ランク

5 : 100個

4 : 90～99個

3 : 80～89個

2 : 70～79個

1 : 69個以下

[0204]

[表4]

ガス バリアー性 フィルム	断裁 クラック 評価	水蒸気透過度 評価1 [g/(m ² ・24hr)]			水蒸気透過度 評価2 [g/(m ² ・24hr)]				100マス クロスカット 接着性評価			備考
		a 基準試料	b 高温高湿 保管後	c 衝撃付与 試験後	伸長処理 なし	1%伸長 処理	2%伸長 処理	3%伸長 処理	基準試料	高温高湿 100hr 保管後	高温高湿 200hr 保管後	
[1]	4	<5×10 ⁻⁴	<5×10 ⁻⁴	<5×10 ⁻⁴	2×10 ⁻³	2×10 ⁻³	2×10 ⁻³	3×10 ⁻³	5	5	4	本発明
[2]	5	<5×10 ⁻⁴	<5×10 ⁻⁴	<5×10 ⁻⁴	1×10 ⁻³	1×10 ⁻³	1×10 ⁻³	1×10 ⁻³	5	5	4	本発明
[3]	5	<5×10 ⁻⁴	<5×10 ⁻⁴	<5×10 ⁻⁴	9×10 ⁻⁴	9×10 ⁻⁴	1×10 ⁻³	1×10 ⁻³	5	5	4	本発明
[4]	2	<5×10 ⁻⁴	<5×10 ⁻⁴	1.6×10 ⁻³	—	—	—	—	—	—	—	比較例
[5]	3	<5×10 ⁻⁴	<5×10 ⁻⁴	1.1×10 ⁻³	—	—	—	—	—	—	—	比較例
[6]	5	<5×10 ⁻⁴	2.5×10 ⁻³	<5×10 ⁻⁴	—	—	—	—	—	—	—	比較例
[7]	4	<5×10 ⁻⁴	<5×10 ⁻⁴	<5×10 ⁻⁴	6×10 ⁻⁴	6×10 ⁻⁴	7×10 ⁻⁴	8×10 ⁻⁴	5	5	4	本発明
[8]	5	<5×10 ⁻⁴	<5×10 ⁻⁴	<5×10 ⁻⁴	8×10 ⁻⁴	8×10 ⁻⁴	8×10 ⁻⁴	8×10 ⁻⁴	5	5	4	本発明
[9]	5	<5×10 ⁻⁴	<5×10 ⁻⁴	<5×10 ⁻⁴	8×10 ⁻⁴	8×10 ⁻⁴	8×10 ⁻⁴	8×10 ⁻⁴	5	5	4	本発明
[10]	5	<5×10 ⁻⁴	<5×10 ⁻⁴	<5×10 ⁻⁴	4×10 ⁻⁴	4×10 ⁻⁴	4×10 ⁻⁴	4×10 ⁻⁴	5	5	4	本発明
[11]	5	<5×10 ⁻⁴	<5×10 ⁻⁴	<5×10 ⁻⁴	8×10 ⁻⁴	8×10 ⁻⁴	9×10 ⁻⁴	9×10 ⁻⁴	5	5	5	本発明
[12]	5	<5×10 ⁻⁴	<5×10 ⁻⁴	<5×10 ⁻⁴	1×10 ⁻³	1×10 ⁻³	1×10 ⁻³	1×10 ⁻³	5	5	5	本発明
[13]	5	<5×10 ⁻⁴	<5×10 ⁻⁴	<5×10 ⁻⁴	1×10 ⁻³	1×10 ⁻³	2×10 ⁻³	2×10 ⁻³	5	5	5	本発明
[14]	4	<5×10 ⁻⁴	<5×10 ⁻⁴	<5×10 ⁻⁴	7×10 ⁻⁴	7×10 ⁻⁴	9×10 ⁻⁴	1×10 ⁻³	5	5	5	本発明
[15]	2	<5×10 ⁻⁴	<5×10 ⁻⁴	2.3×10 ⁻³	—	—	—	—	—	—	—	比較例
[16]	4	7×10 ⁻⁴	7×10 ⁻⁴	7×10 ⁻⁴	—	—	—	—	—	—	—	本発明
[17]	4	8×10 ⁻⁴	8×10 ⁻⁴	8×10 ⁻⁴	—	—	—	—	—	—	—	本発明
[18]	2	1.6×10 ⁻²	3.1×10 ⁻²	4.6×10 ⁻¹	4×10 ⁻¹	9×10 ⁻¹	>1	>1	4	2	1	比較例
[19]	1	1.0×10 ⁻³	2.4×10 ⁻³	2.5×10 ⁻¹	3×10 ⁻²	5×10 ⁻¹	>1	>1	3	1	1	比較例

[0205] 表IVに示す結果から、本発明のガスバリアー性フィルムは、断裁クラック評価、水蒸気透過度1及び2の評価、接着性評価の点で、比較例のガスバリ

アー性フィルムよりも優れていることが明らかである。

また、本発明のガスバリアー性フィルムの製造方法を用いて製造したガスバリアーフィルムは、上記評価項目全てにおいて良好であった。

産業上の利用可能性

[0206] 本発明は、高いガスバリアー性とカッティングの際のクラック耐性及びガスバリアー層表面に点状の衝撃が印加されるような取扱い時を受けた場合でも高いガスバリアー性を維持することができるガスバリアー性フィルム及びガスバリアー性フィルムの製造方法を提供することに適している。

符号の説明

- [0207] 1 0 ガスバリアー性フィルム
- 1 1 基材
 - 1 3 支持体
 - 1 4, 1 5 ハードコート層
 - 2 0 第1保護フィルム
 - 2 1 第1保護基材
 - 2 2 第1粘着剤層
 - 2 5 第2保護フィルム
 - 2 6 第2保護基材
 - 2 7 第2粘着剤層
 - 1 2 1 第1のガスバリアー層
 - 1 2 2 第2のガスバリアー層

請求の範囲

- [請求項1] 基材上に、第1のガスバリアー層と第2のガスバリアー層とが、この順に形成されたガスバリアー性フィルムであって、
- 前記第2のガスバリアー層が、ポリシラザン改質層であり、かつ、
- 前記第2のガスバリアー層の表面のナノインデンテーション法で測定した弾性率と硬度が、下記条件[A]及び[B]を満たすガスバリアー性フィルム。
- [A] 弾性率：8～17 GPaの範囲内
- [B] 硬度：硬度 $\leq 0.18 \times$ 弾性率+2.1 GPa
- [請求項2] 前記第1のガスバリアー層が、気相成膜層である請求項1に記載のガスバリアー性フィルム。
- [請求項3] 前記第1のガスバリアー層が、ケイ素、酸素及び炭素を含有し、
- 前記第1のガスバリアー層の厚さ方向の炭素の含有量を示す曲線が、4個以上の極大値を有し、
- 前記第1のガスバリアー層の層厚を炭素分布曲線の極大値数で割った値[層厚/炭素の極大値数]が、25 nm以下である請求項1又は請求項2に記載のガスバリアー性フィルム。
- [請求項4] 前記第1のガスバリアー層の組成を SiO_xC_y で表したとき、横軸を x 、縦軸を y とした座標上で、A($x=0.70$ 、 $y=1.10$)、B($x=0.90$ 、 $y=1.40$)、C($x=1.80$ 、 $y=0.20$)、D($x=1.60$ 、 $y=0.20$)の4点で囲まれた範囲内の組成を、厚さ方向に40～200 nmの範囲内で有する請求項1から請求項3までのいずれか一項に記載のガスバリアー性フィルム。
- [請求項5] 請求項1から請求項4までのいずれか一項に記載のガスバリアー性フィルムを製造するガスバリアー性フィルムの製造方法であって、
- 基材上に、第1のガスバリアー層を形成する工程と、前記第1のガスバリアー層上に、第2のガスバリアー層を形成する工程と、を有し、

前記第2のガスバリアー層を形成する工程が、前記第1のガスバリアー層上にポリシラザンを含有する塗布液を塗布し、乾燥する塗膜形成工程と、形成した塗膜に対して真空紫外線を照射する改質処理工程と、を有し、

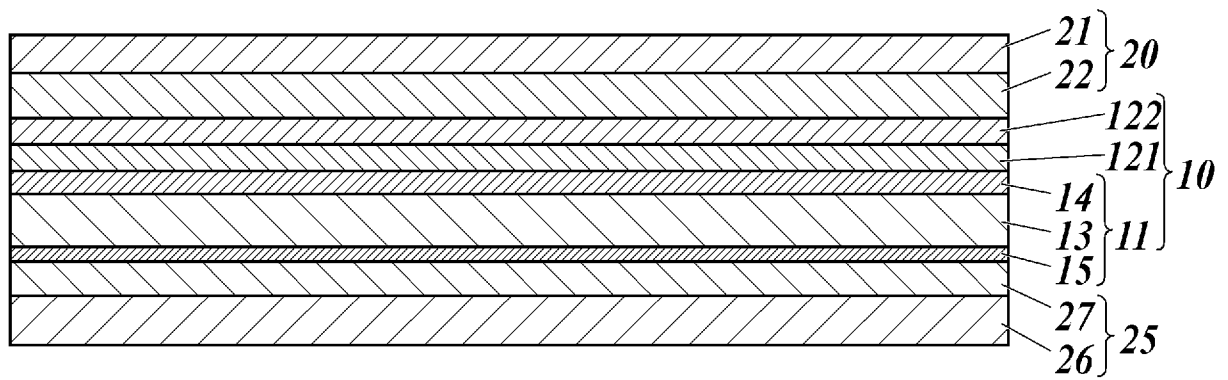
前記改質処理工程が、塗膜面が受ける照度として、 $20\text{ mW}/\text{cm}^2$ 以下となる期間と、 $20\text{ mW}/\text{cm}^2$ を超える期間とを交互に有し、

前記改質処理工程の全時間を t (min)、塗膜面が受ける照度が $20\text{ mW}/\text{cm}^2$ を超える期間の回数を n (回)としたときに、 n/t を、 $4\sim 100$ (回/min)の範囲内とするガスバリアー性フィルムの製造方法。

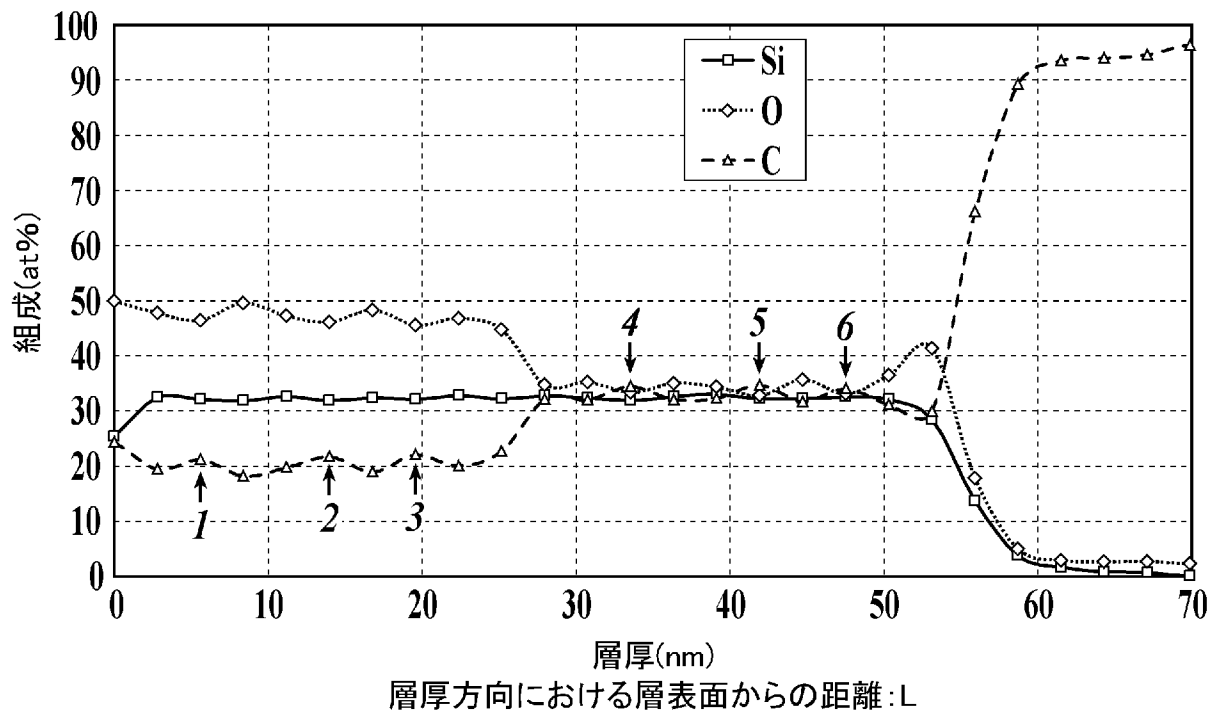
[請求項6]

前記第1のガスバリアー層を気相成膜法により形成する請求項5に記載のガスバリアー性フィルムの製造方法。

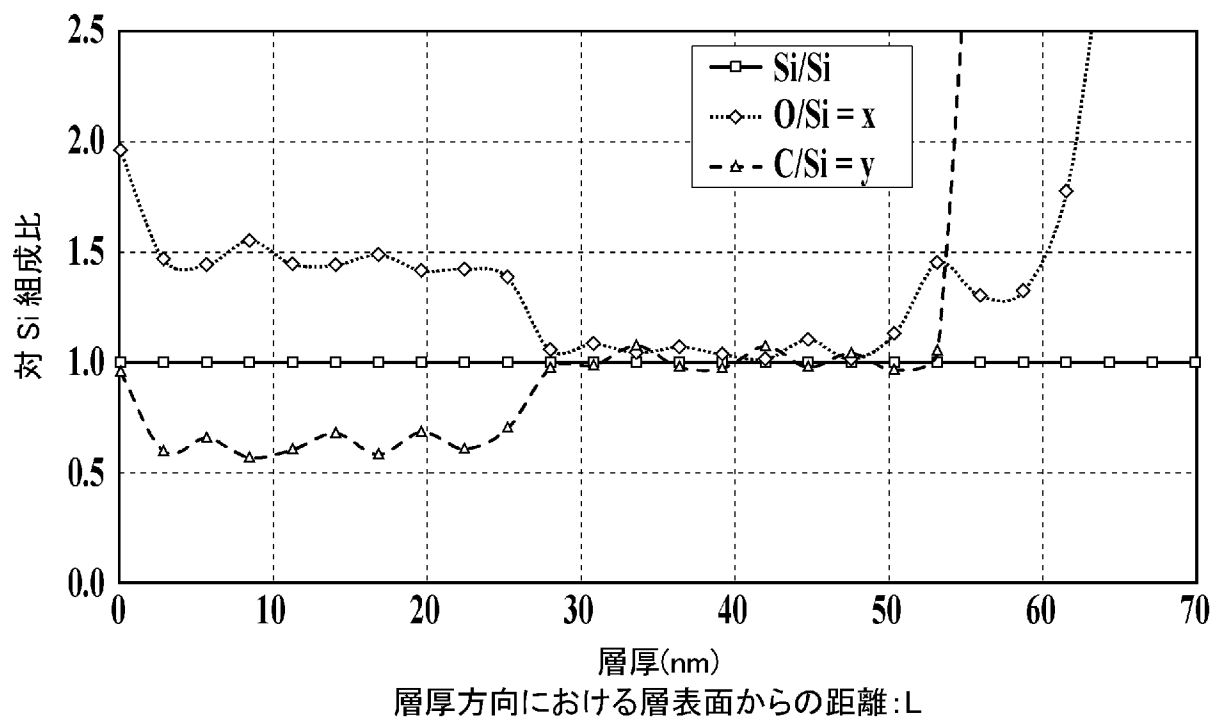
[図1]



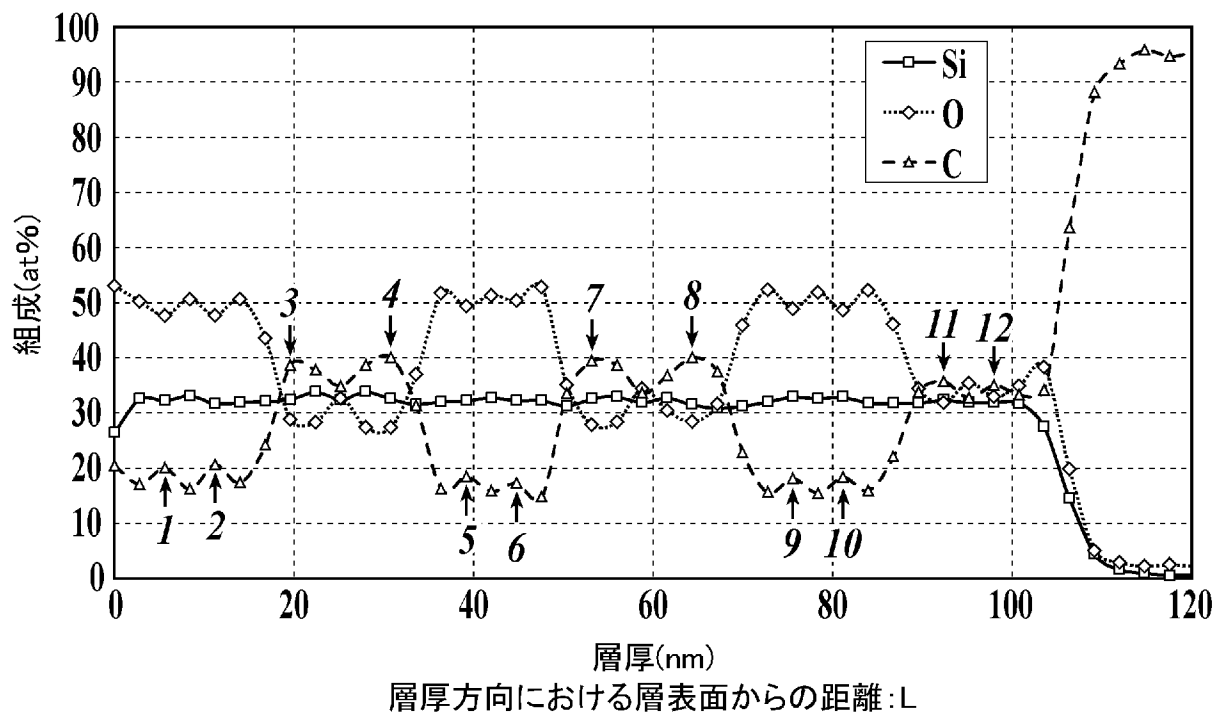
[図2]



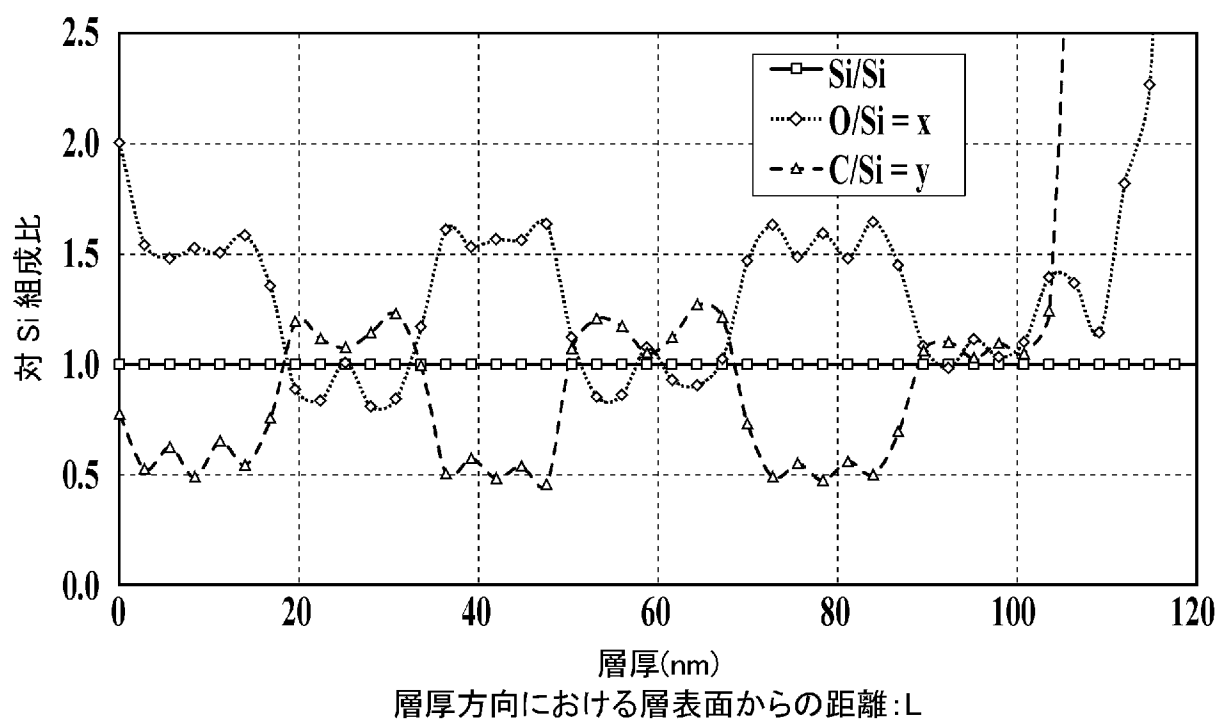
[図3]



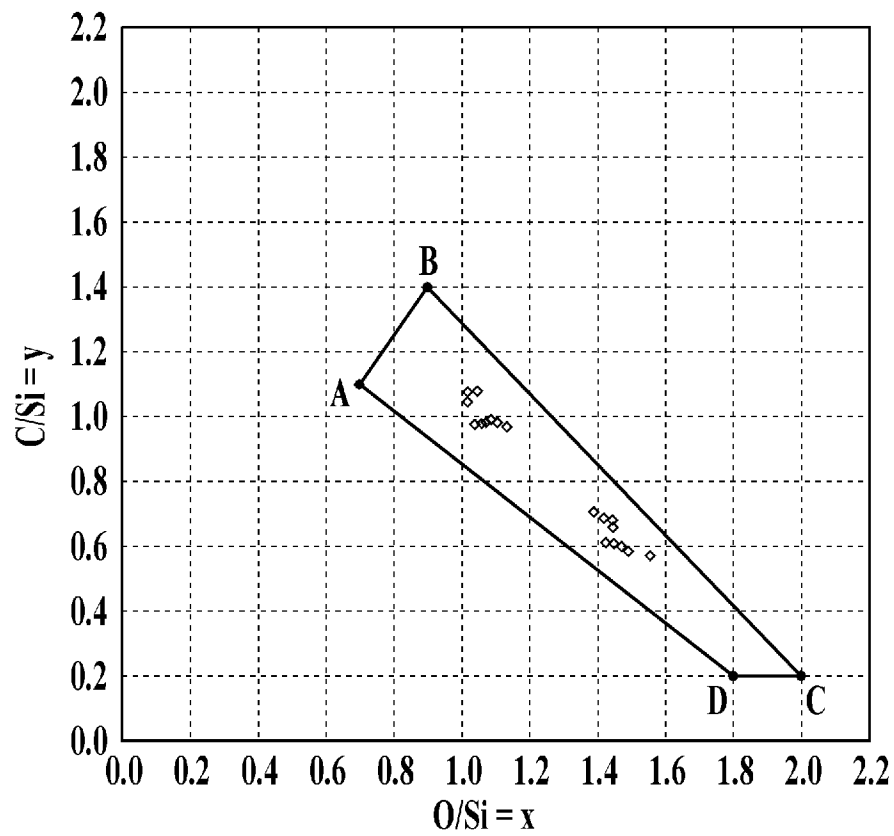
[図4]



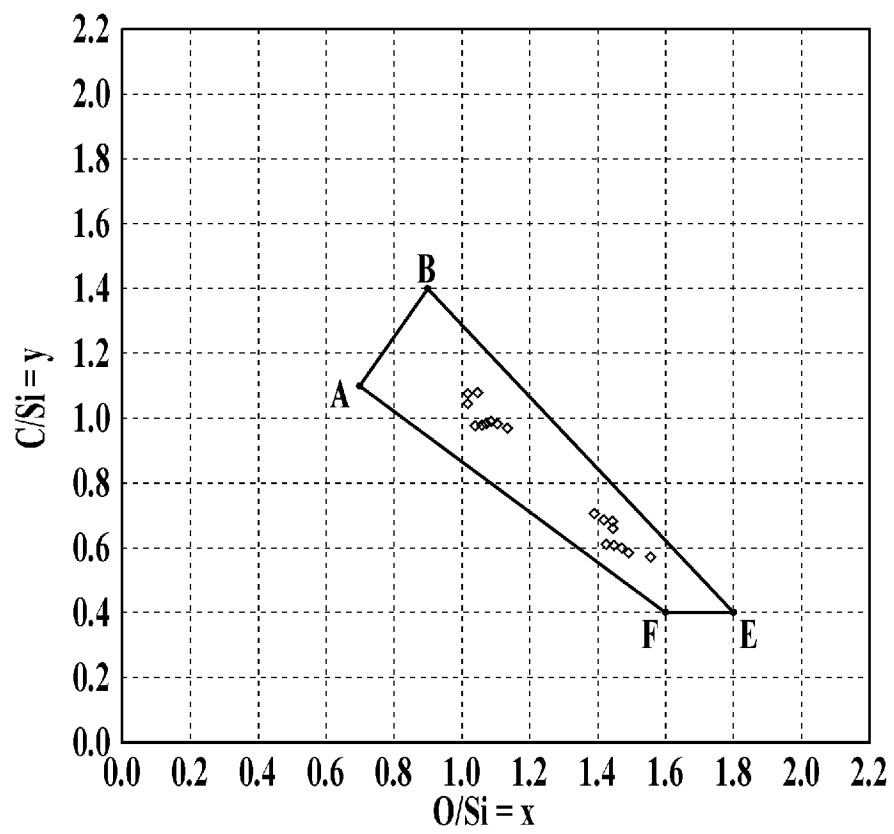
[図5]



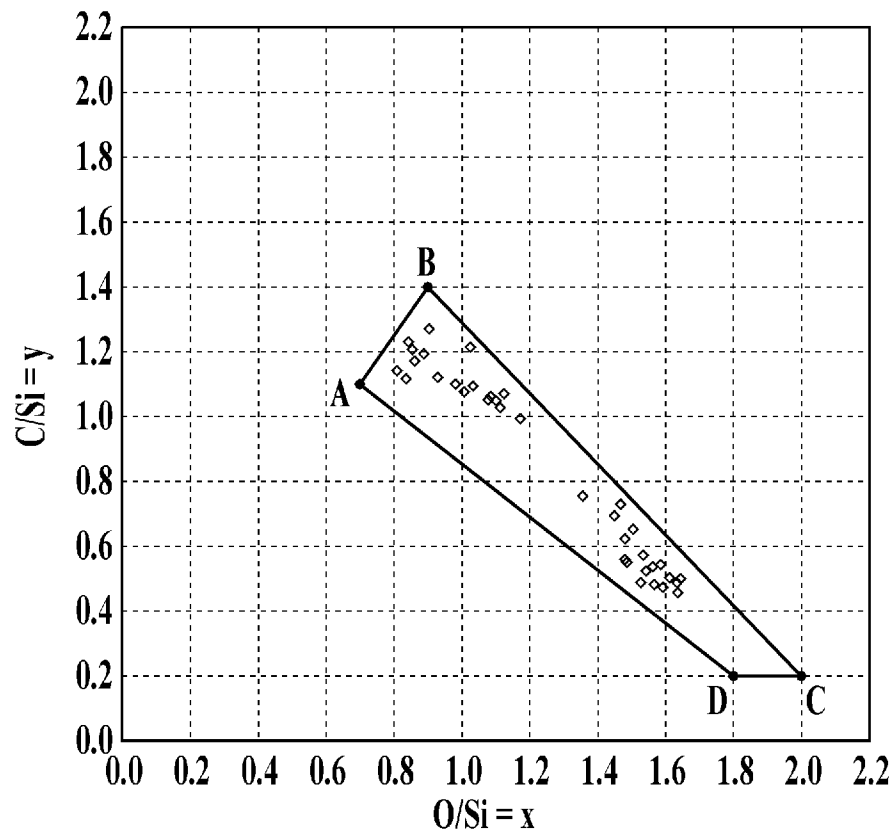
[図6]



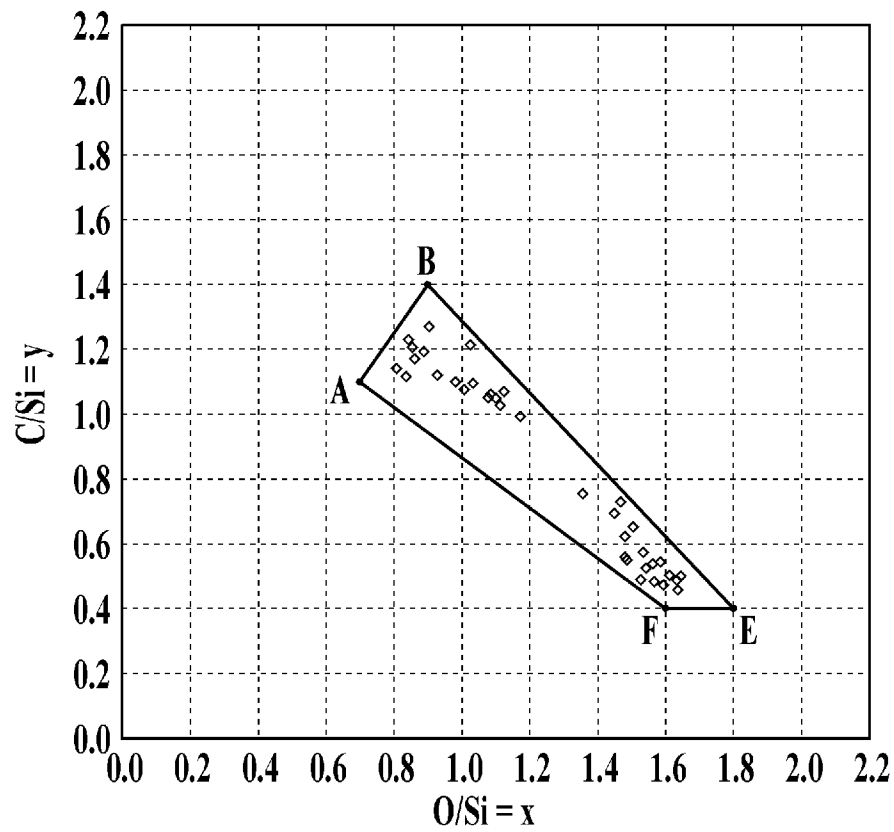
[図7]



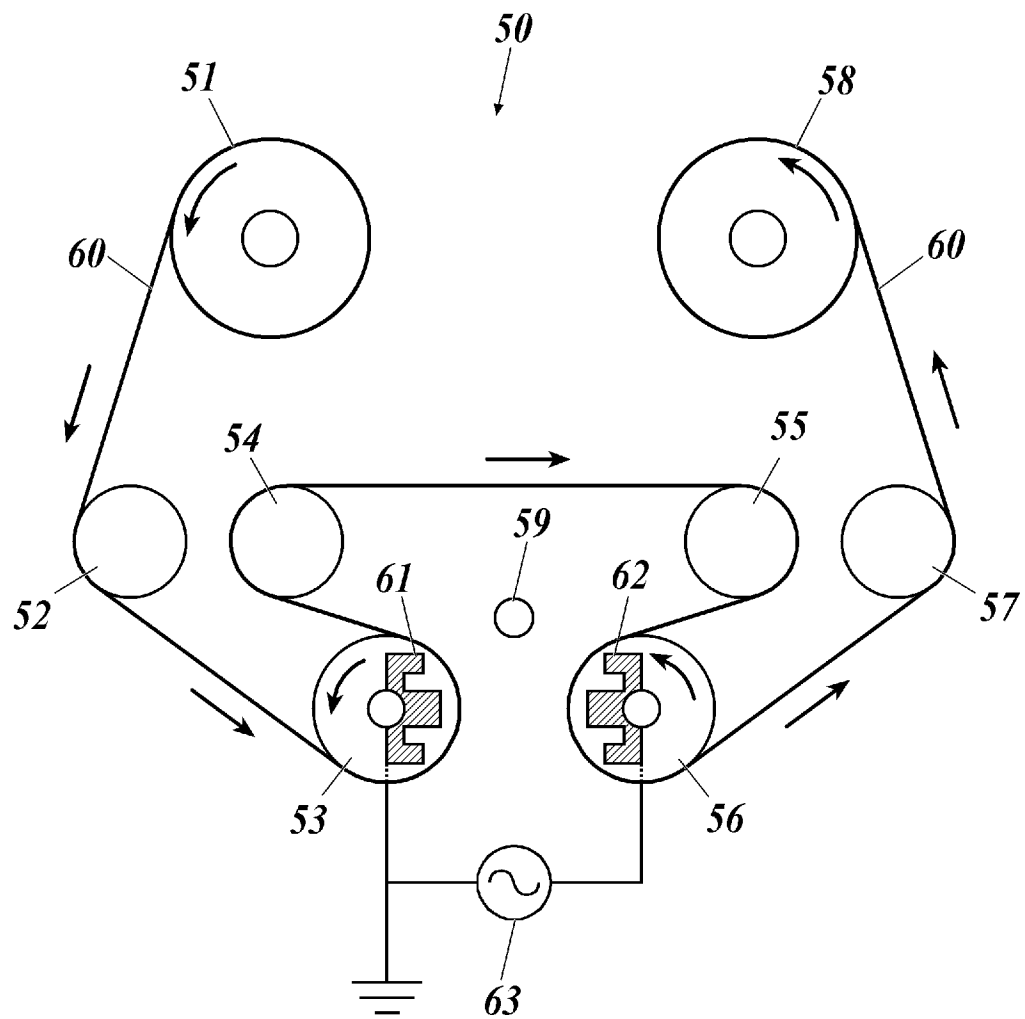
[図8]



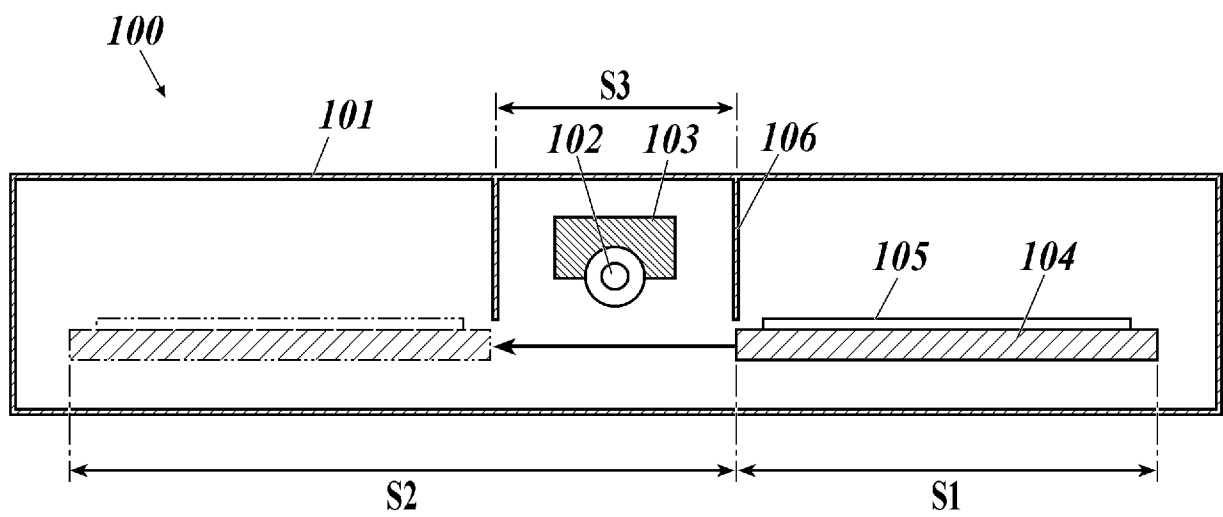
[図9]



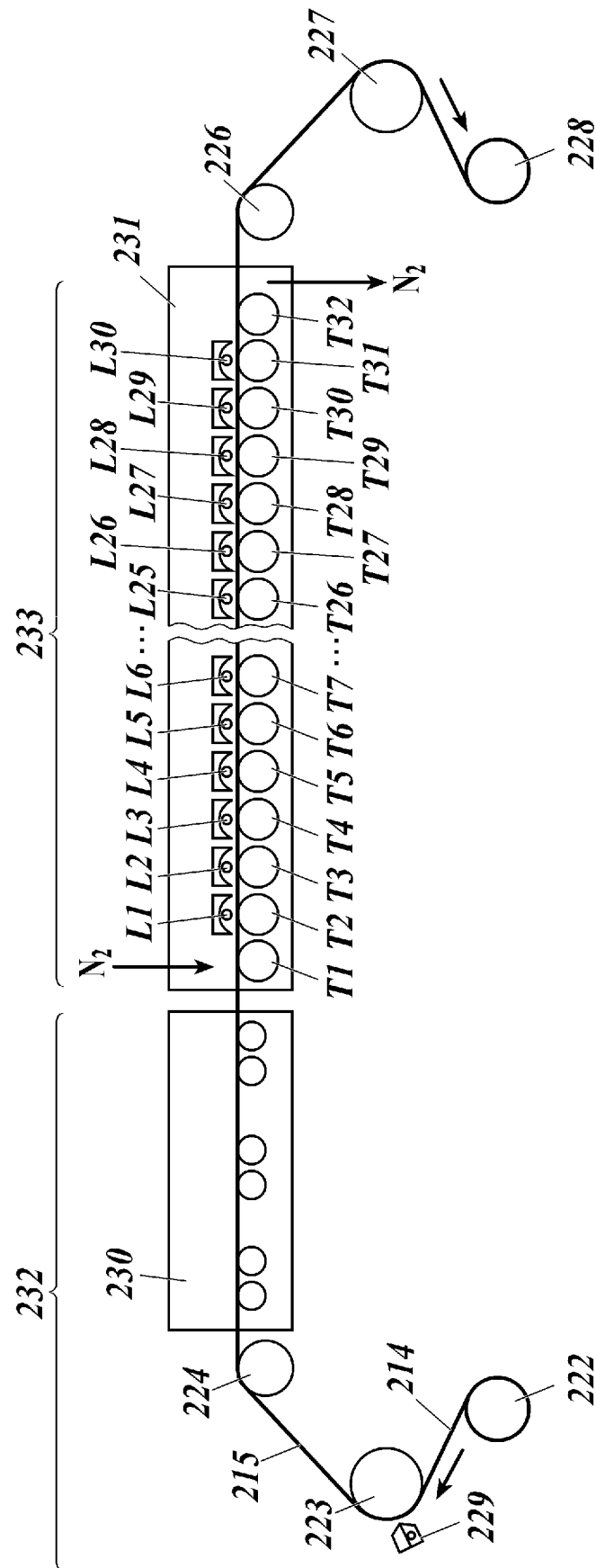
[図10]



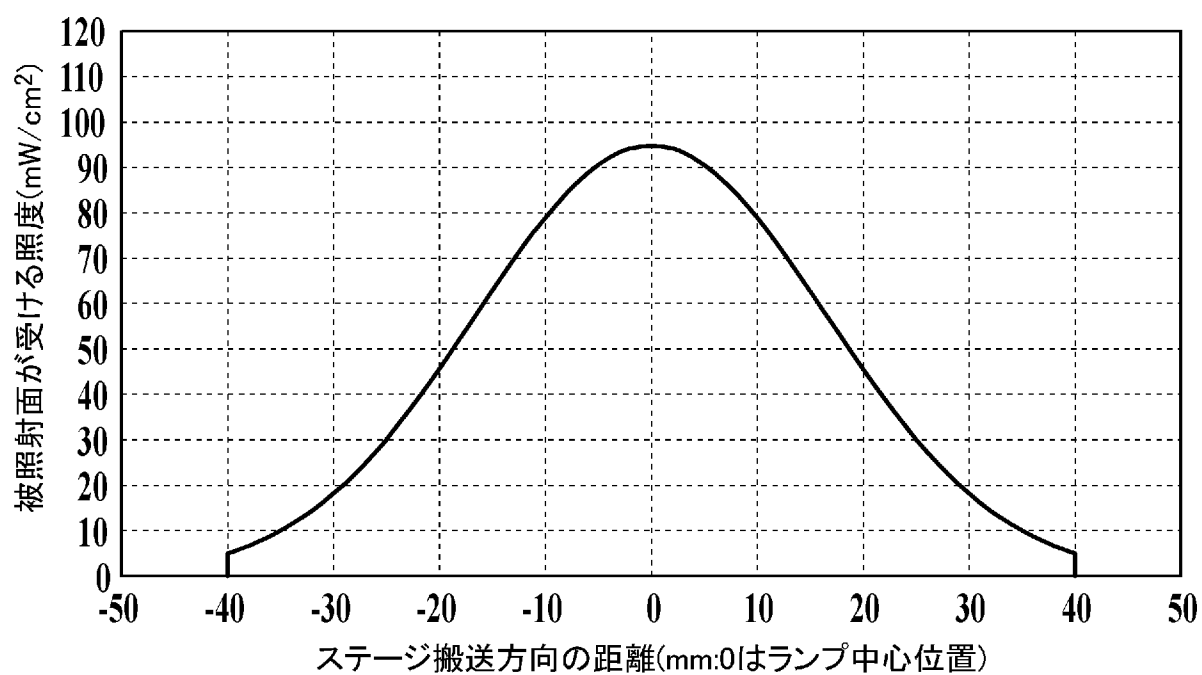
[図11]



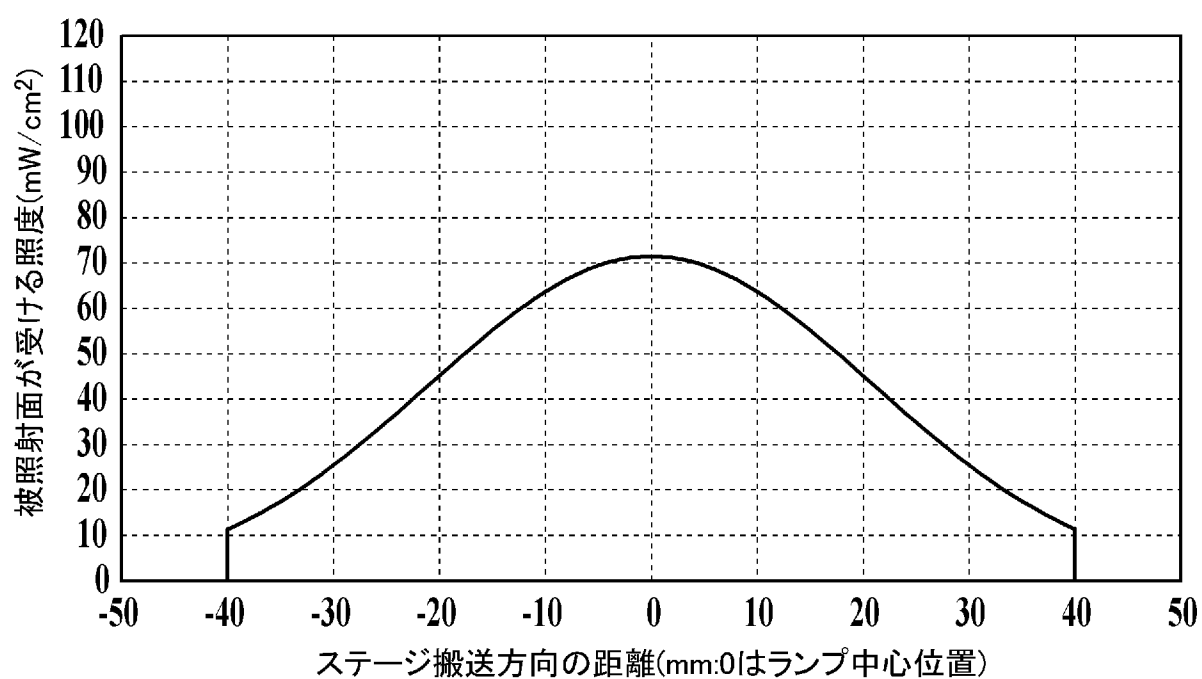
[図12]



[図13]



[図14]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2017/045508

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl. B32B9/00(2006.01)i, B05D3/06(2006.01)i, B05D5/00(2006.01)i, B05D7/04(2006.01)i, B05D7/24(2006.01)i, C23C16/42(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl. B32B9/00, B05D3/06, B05D5/00, B05D7/04, B05D7/24, C23C16/42

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Published examined utility model applications of Japan	1922-1996
Published unexamined utility model applications of Japan	1971-2018
Registered utility model specifications of Japan	1996-2018
Published registered utility model applications of Japan	1994-2018

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2014-201032 A (KONICA MINOLTA, INC.) 27 October 2014, claims, examples (Family: none)	1-6
A	JP 2011-68124 A (KONICA MINOLTA HOLDINGS, INC.) 07 April 2011, claims, examples (Family: none)	1-6
A	JP 2011-143551 A (KONICA MINOLTA HOLDINGS, INC.) 28 July 2011, claims, examples (Family: none)	1-6



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date

“L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

“X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

“Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

“&” document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

12 March 2018

Date of mailing of the international search report

27 March 2018

Name and mailing address of the ISA/

Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2017/045508

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2011-256249 A (KONICA MINOLTA HOLDINGS, INC.) 22 December 2011, claims, examples (Family: none)	1-6

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. B32B9/00(2006.01)i, B05D3/06(2006.01)i, B05D5/00(2006.01)i, B05D7/04(2006.01)i, B05D7/24(2006.01)i, C23C16/42(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. B32B9/00, B05D3/06, B05D5/00, B05D7/04, B05D7/24, C23C16/42

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2018年
日本国実用新案登録公報	1996-2018年
日本国登録実用新案公報	1994-2018年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 2014-201032 A (コニカミノルタ株式会社) 2014. 10. 27, [特許請求の範囲][実施例] (ファミリーなし)	1-6
A	JP 2011-68124 A (コニカミノルタホールディングス株式会社) 2011. 04. 07, [特許請求の範囲][実施例] (ファミリーなし)	1-6
A	JP 2011-143551 A (コニカミノルタホールディングス株式会社) 2011. 07. 28, [特許請求の範囲][実施例] (ファミリーなし)	1-6

C欄の続きにも文献が列挙されている。

パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの	「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの	「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)	「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献	「&」 同一パテントファミリー文献
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願	

国際調査を完了した日

12. 03. 2018

国際調査報告の発送日

27. 03. 2018

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

小石 真弓

4 S

9727

電話番号 03-3581-1101 内線 3474

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 2011-256249 A (コニカミノルタホールディングス株式会社) 2011.12.22, [特許請求の範囲][実施例] (ファミリーなし)	1-6